

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Кафедра молекулярной спектроскопии
Направление «Физика»



СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И КРИСТАЛЛОВ

Магистерская диссертация студента

_____ **Катаевой Татьяны Сергеевны**

Научный руководитель:

_____ д. ф.-м. н., **Асфин Р. Е.**

Рецензент:

_____ д. ф.-м. н., проф. **Мирошниченко Г. П.**

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение.....	3
Актуальность работы.....	3
Литературный обзор	4
Физико-химические свойства молекулы C_2F_6	7
Физико-химические свойства молекулы CO_2	11
Эксперимент	13
Полученные экспериментальные данные.....	20
Расчет толщин пленок кристаллического CO_2 и C_2F_6	26
Моделирование спектров поглощения и отражения.	29
Модель резонанс диполь-дипольного взаимодействия.....	37
Давыдовское расщепление.....	39
Сдвиг полосы несимметричного изотополога в спектре молекулы C_2F_6	47
Тонкая структура полосы колебания ν_3 изотополога $^{13}CO_2$	51
Заключение	55
Список литературы:	57

Введение

Данная работа посвящена анализу спектров поглощения и отражения низкотемпературных молекулярных жидкостей и кристаллов в области сильного поглощения. Для изучения были выбраны молекулы CO_2 и C_2F_6 . Выбор молекул объясняется наличием у них колебаний, сильных в дипольном поглощении и низкие температуры плавления.

Так как выбранные для изучения вещества, имеют сильные полосы поглощения (с абсолютной интегральной интенсивностью $A > 100$ км/моль), получение спектра пропускания жидкостей или кристаллов невозможно из-за экспериментальных сложностей. Для этого нужно конструировать кюветы толщиной порядка ~ 1 мкм, способные выдерживать азотную температуру и не деформироваться при низкой температуре, что на данный момент экспериментально не было осуществлено.

Известно, что большое значение коэффициента поглощения влечет за собой большое значение коэффициента отражения. Поэтому были разработаны методы получения информации о спектрах поглощения сильных полос в фундаментальной области из спектров отражения.

Актуальность работы

Изучение колебательного спектра молекул CO_2 и C_2F_6 представляет собой большой интерес для экологических целей, изучения состава атмосферы Земли и решения проблемы глобального потепления, так как эти молекулы входят в состав «парниковых» газов. [1, 2]

Спектры жидких фреонов представляют интерес для изучения с точки зрения низкотемпературных растворителей, например, для применения в ЯМР экспериментах. [3]

Спектры молекулярных кристаллов CO_2 важны для изучения, так как молекулярные кристаллы и поликристаллы углекислоты находятся в большом

количестве в космическом пространстве в мантиях и на поверхности некоторых планет или других космических объектов. [4]

Литературный обзор

Существует ряд работ, посвященный изучению и обработке спектров отражения. [5] Основная проблема заключается в том, что полученные измерения, могут быть описаны с помощью уравнения с двумя неизвестными. Существуют два пути решения этой проблемы: получение измерений с двумя разными углами падения [5] или использование приближенных методов расчета, основанных на соотношениях Крамерса-Кронига. [6] Соотношения Крамерса-Кронига представляют собой взаимную связь между показателем преломления вещества и коэффициентом экстинкции. Коэффициент экстинкции – коэффициент, представляющий мнимую часть показателя преломления.

Робинсон и Прайс предложили метод получения коэффициента экстинкции из спектров отражения. [8] Используя этот метод Шатц и другие [9] -[11] получили данные о полосах сильных в поглощении, т.е. полосы, имеющие большие интегральные коэффициенты поглощения ($A > 100$ км/моль), для жидких CS_2 , CCl_4 , C_6H_6 , $CHBr_3$ при комнатной температуре. Фостер вывел оптические константы для нитробензена из спектров отражения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра при комнатной температуре. [12] Киф и Пеарсон описали способ для расчета коэффициента экстинкции из спектра отражения. [13]

ИК спектры полос конденсированных систем, зарегистрированные при низких температурах (близких к температуре плавления), имеют сложные контура, которые можно объяснить с помощью модели резонанс диполь-дипольного взаимодействия. [14] В работе [15] представлены теоретические выкладки расчета РДД взаимодействия и Давыдовского расщепления и показано, что даже в простых случаях данной модели взаимодействия недостаточно для

полного описания наблюдаемых эффектов. Температурное изменение спектральных моментов полос в рамках РДД взаимодействия с молекулами ближайшего окружения описано в работе [16]. Важно отметить, что в подобных спектрах можно не учитывать ряд механизмов межмолекулярных взаимодействий, влияние которых уменьшается при понижении температуры, например, колебательно-вращательное взаимодействие. Также, интерпретация спектра упрощается за счет отсутствия горячих переходов.

Специфические особенности спектров кристаллических пленок CO_2 [17] интерпретированы в рамках РДД взаимодействия молекул углекислого газа. Щеттино и соавторы предоставили экспериментальные ИК спектры пропускания тонких и толстых слоев кристаллов при 77 К на CsI окнах. [18] Авторами было обнаружено колебательные экситонные плотности для колебаний ν_2 и ν_3 .

Кахилл [21] -[23] изучал спектры образцов, обогащенные различными изотопами, при температуре $T = 65$ К, для обнаружения влияния резонансного взаимодействия (host–host and host–guest) на частотные сдвиги. В статье [21] рассматривалось изменение частот и контуров полос в зависимости от концентрации для колебаний ν_2 и ν_3 в ИК спектрах смеси изотопологов молекулы CO_2 . Кахилл [21] и Белоусов [24] показали удобство использования слабых полос изотопологов, неискаженных отражением, для определения центра тяжести состояний главного изотополога.

Синьорелл и соавторы [17], [25] изучали изменения контуров полос в ИК спектрах аэрозолей в зависимости от размеров частиц, используя метод, основанный на РДД взаимодействиях молекул в районе фундаментальных полос.

Интерпретация газового спектра гексафторэтана представлена в работе [26]. Были получены колебательные спектры C_2F_6 в криорастворе в Хе и газовой фазе. Интерпретированы полосы в фундаментальной и обертоновой областях [27]

. В работе [28] были получены относительные интенсивности колебаний $*\nu_1$, $*\nu_5$ и $*\nu_{10}$ (* обозначает колебание изотополога) изотополога $^{13}\text{C}^{12}\text{CF}_6$ и замечено аномальное перераспределение интенсивностей между основным (симметричным) и асимметричным изотопологами.

Высокоинтенсивные колебания групп CF_3 приводят к появлению РДД взаимодействия между молекулами в конденсированных системах. [16] , [29] [31] Авторами работы [32] были получены и интерпретированы спектры α -кристаллического гексафторэтана. В спектре были обнаружены сложные контура полос, соответствующие интенсивным колебаниями.

В данной работе были поставлены следующие цели:

1. Получение спектров отражения/поглощения (спектры отражения/поглощения – спектры, в которых присутствуют полосы поглощения и отражения одновременно) тонких пленок молекулярных кристаллов CO_2 и C_2F_6 ; получение спектров отражения и поглощения молекулярных жидкостей и кристаллов CO_2 и C_2F_6 в толстом слое.
2. Анализ и интерпретация экспериментальных спектров.
3. Моделирование спектров отражения и нормировка экспериментальных спектров по модельным спектрам.
4. Проведение расчетов Давыдовского расщепления в кристаллах; сдвига полосы изотопозамещенной молекулы; оценка слоев тонких пленок кристаллов.
5. Расчет тонкой структуры полосы колебания ν_3 изотополога $^{13}\text{CO}_2$ в рамках РДД взаимодействия.
6. Получение контуров фундаментальных полос поглощения, сильных в дипольном поглощении, из спектров отражения молекулярной жидкости и кристаллов молекул C_2F_6 и CO_2 .

Физико-химические свойства молекулы C_2F_6 .

Молекула C_2F_6 – восьми атомная молекула (рис 1). Относится к группе симметрии D_{3d} . Данная группа симметрии имеет следующие операции симметрии: ось симметрии 3-его порядка C_3 , три оси 2-ого порядка C_2 (перпендикулярная к оси 3-его порядка), зеркально-поворотная ось 6-ого порядка S_6 (совпадает с осью 3-его порядка), центр симметрии i , три диагональные плоскости симметрии σ_d . [33]

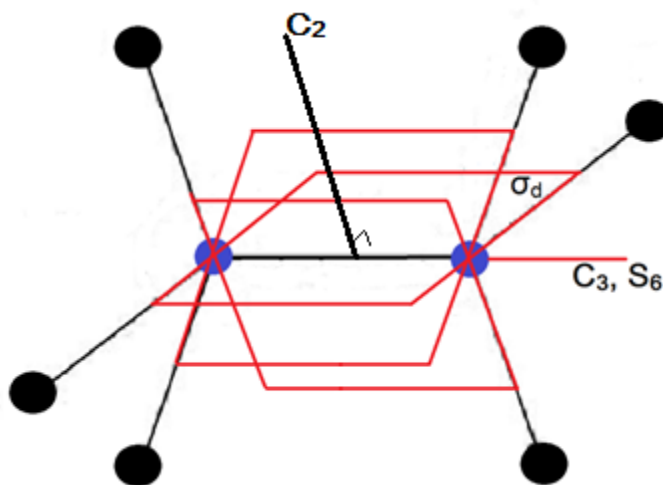


Рис 1. Геометрия молекулы C_2F_6 . Черными кругами обозначены атомы фтора, синими – атомы углерода, $\angle CCF = 109.28^\circ$, $\angle FCF = 109.28^\circ$, $R(C-F) = 1.32\text{\AA}$, $R(C-C) = 1.56\text{\AA}$. [33]

Молекула перфторэтана имеет 18 колебательных степеней свободы ($3N-6$, где N – количество атомов в молекуле). Колебательное представление $\Gamma = 3A_{1g} + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_g + 3E_u$. Так как молекула имеет центр симметрии, то выполняется правило альтернативного запрета. В спектре поглощения молекулы наблюдаются колебания симметрии A_{2u} , E_u , а в спектрах комбинационного (Рамановского) рассеяния наблюдаются колебания A_{1g} и E_g , колебания симметрии A_{1u} не проявляется в оптических спектрах.

Таблица 1. частоты [см^{-1}] и симметрия нормальных колебаний молекулы перфторэтана [33]

Номер колебания	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Симметрия	A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}	A_{1u}	A_{2u}	A_{2u}
Частота [см^{-1}]	1417.0	807.4	348.0	65.3	1116.9	714.0
Номер колебания	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}
Симметрия	E_g	E_g	E_g	E_u	E_u	E_u
Частота [см^{-1}]	1237.0	620.0	380.0	1250.5	522.5	216.0

Таблица 2. Интегральные коэффициенты поглощения и значения производных дипольного момента по нормальной координате полос колебательного спектра C_2F_6 в фундаментальной и составной областях. [33]

колебание	$\nu, \text{см}^{-1}$	$A, \text{км/моль}$	p', D
ν_{11}	521.0	8.4	0.08
ν_6	711.6	32.0	0.19
ν_5	1111.0	236.0	0.45
$\nu_8+\nu_{11}$	1138.5	10.0	0.11
ν_{10}	1244.5	820.0	0.57
$\nu_6+\nu_8$	1329.5	18.6	0.07
$\nu_2+\nu_{10}$	2046.5	2.2	0.02
$\nu_7+\nu_{10}$	2482.5	4.4	0.03

В данной работе изучаются спектры-отражения поглощения ИК спектров C_2F_6 в жидком и кристаллическом состояниях. Наибольший интерес для изучения

представляют фундаментальные колебания ν_{10} , ν_5 и ν_6 , которые были рассмотрены в настоящей работе. Выбор колебаний ν_{10} и ν_5 объясняется большими интегральными коэффициентами поглощения, обусловленными большими значениями производных дипольного момента по нормальной координате (табл. 2); колебание ν_6 имеет симметрию A_{2u} как и колебание ν_5 , контуры полос в спектрах пленок оказываются похожи.

В спектрах отражения/поглощения можно ожидать широких полос и особенностей, связанных с проявлением РДД взаимодействия между молекулами в жидкости или кристалле. [14]

Молекулярная жидкость C_2F_6 имеет низкую температуру плавления $T=173.09\text{ K}$ [32], при этой температуре происходит фазовый переход из жидкой фазы в высокотемпературную кристаллическую β – фазу (менее упорядоченный кристалл); фазовый переход от высокотемпературной фазы к низкотемпературной α – фазе (упорядоченный кристалл) (рис. 2) происходит при температуре 103.97 K .

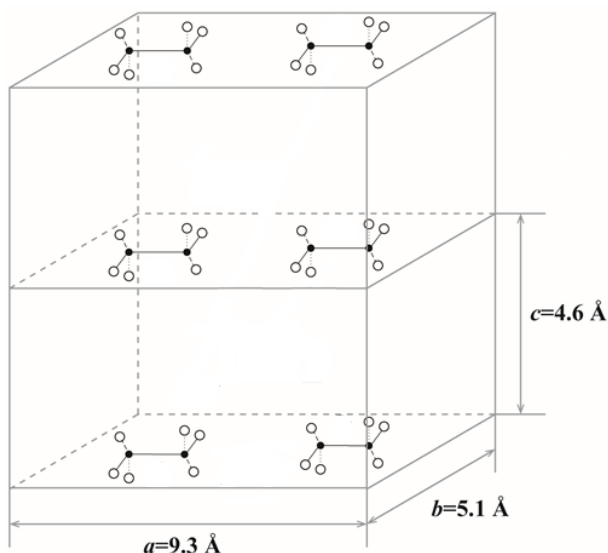


Рис. 2 α -кристалл молекулы C_2F_6 . Рисунок схематичный, без учета масштаба. В реальном кристалле длина связи $R(C-F)$ сравнима с параметром c .

Параметры кристаллической решетки для α -кристалла молекулы C_2F_6 : $a=9.3\text{ Å}$, $b=5.1\text{ Å}$, $c=4.6\text{ Å}$. В единичной ячейке кристалла расположены две молекулы

гексафторэтана, расстояние между центрами тяжести которых равно 2.48 Å (Рис. 28). [32]

Рассмотрим спектры тонких пленок C_2F_6 (рис. 3).

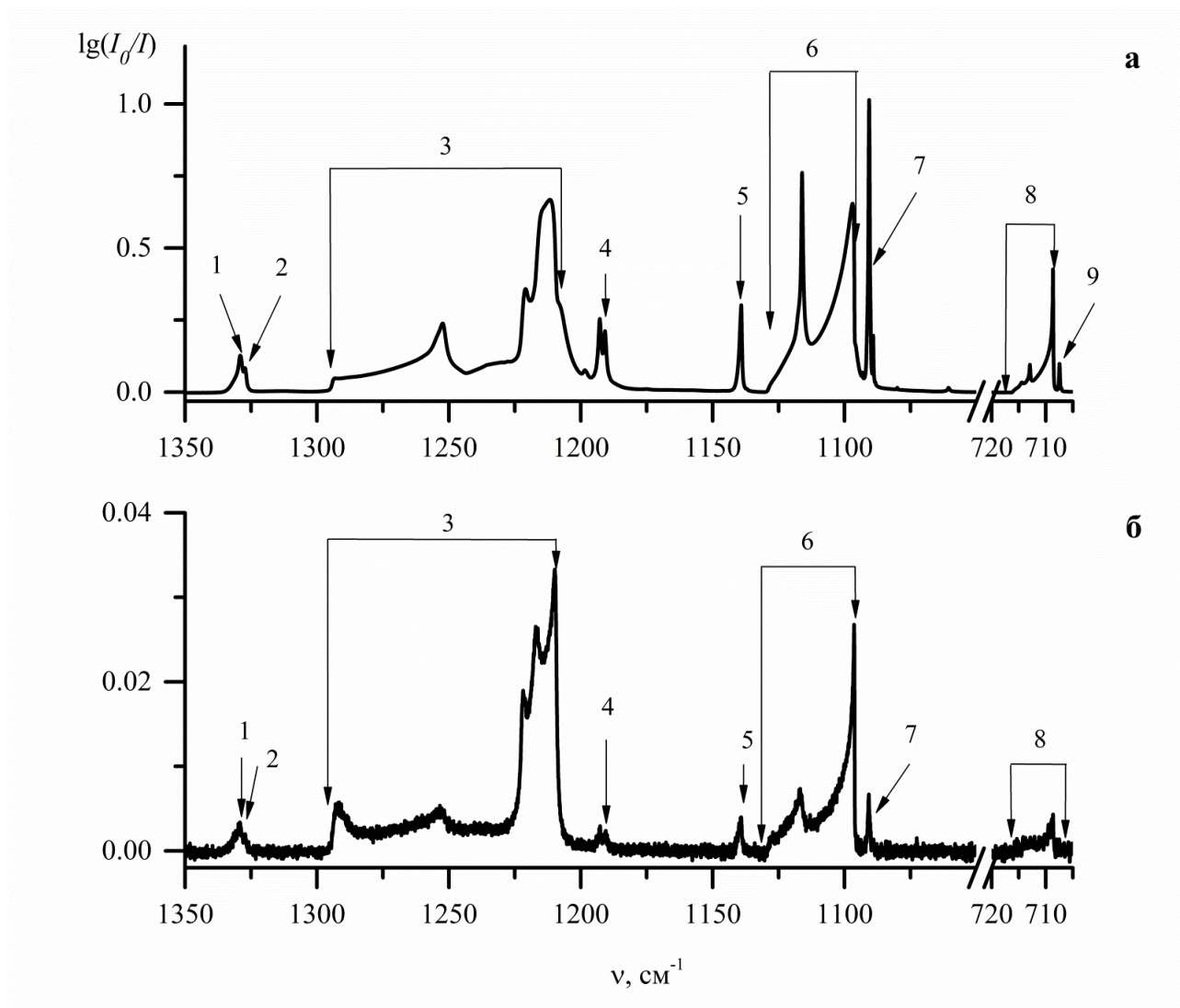


Рис. 3 Спектры отражения/поглощения α -кристалла тонких пленок при разных толщинах слоя. (а) $d=2.0$ мкм, $T=80$ К; (б) $d=0.7$ мкм, $T=70$ К. 1 - $\nu_6 + \nu_8$ (E_u); 2 - $\nu_2 + \nu_{11}$ (E_u); 3 - ν_{10} (E_u); 4 - $^*\nu_{10}$ (E); 5 - $\nu_8 + \nu_{11}$ (A_{2u}); 6 - ν_5 (A_{2u}); 7 - $^*\nu_5$ (A_1); 8 - ν_6 (A_{2u}); 9 - $^*\nu_6$ (A_1). Колебания $^*\nu_{10}$, $^*\nu_5$ и $^*\nu_6$ имеют сложные контура полос, возможно из-за случайного попадания двух изотопозамещенных молекул $^{13}C^{12}CF_6$ в одну элементарную ячейку. Интерпретация проводилась на основе работы [27] номера колебания совпадают с номерами, обозначенными в таблице 1.

Физико-химические свойства молекулы CO₂.

Молекула CO₂ – трех атомная молекула (рис 4). Относится к группе симметрии D_{∞h}. Линейная и симметричная, имеет центр инверсии. Молекула углекислоты имеет 3 колебательные степени свободы. (3N-5, где N – количество атомов в молекуле.) Колебательное представление $\Gamma = \Sigma_g^+ + \Pi_u + \Sigma_u^+$. Так как молекула имеет центр инверсии, то выполняется правило альтернативного запрета. В ИК спектре поглощения молекулы наблюдаются два фундаментальных колебания ν_2 и ν_3 симметрии Π_u и Σ_u^+ соответственно, в спектре комбинационного (Рамановского) рассеяния – одно колебание ν_1 с симметрией Σ_g^+ .

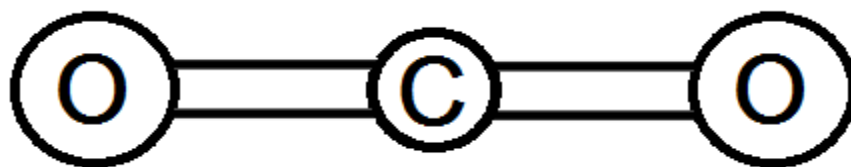


Рис 4. Геометрическое строение молекулы CO₂. Длина связи R(C-O)=11,63 Å.

Таблица 3. Гармонические частоты колебаний, тип симметрии дипольного момента и интегральная интенсивность колебаний молекулы CO₂. [33]

ν	см ⁻¹	Тип полосы	Тип симметрии дипольного момента	A, км/моль
ν_1	1340,0		Σ_g^+	0
ν_2	667,3	Перпендикулярная полоса	Π_u	55
ν_3	2349,3	Параллельная полоса	Σ_u^+	650

В настоящей работе изучаются спектры-отражения поглощения ИК спектров CO₂ в жидком и кристаллическом состояниях. Полоса ν_3 имеет большой интегральный коэффициент поглощения (табл. 3), обусловленный большой производной дипольного момента по нормальной координате ($p'_3 = 0.47$ D).

Колебание ν_2 дважды вырожденное, производная дипольного момента по нормальной координате равна $p'_2 = 0.18 \text{ D}$.

Ввиду большого значения производной дипольного момента по нормальной координате колебания ν_3 в спектрах поглощения/отражения конденсированных систем ожидается появление широких полос из-за РДД взаимодействия между молекулами. [14]

Кристаллический CO_2 образует гранецентрированную решетку. В элементарной ячейке находится 4 молекулы (рис 5).

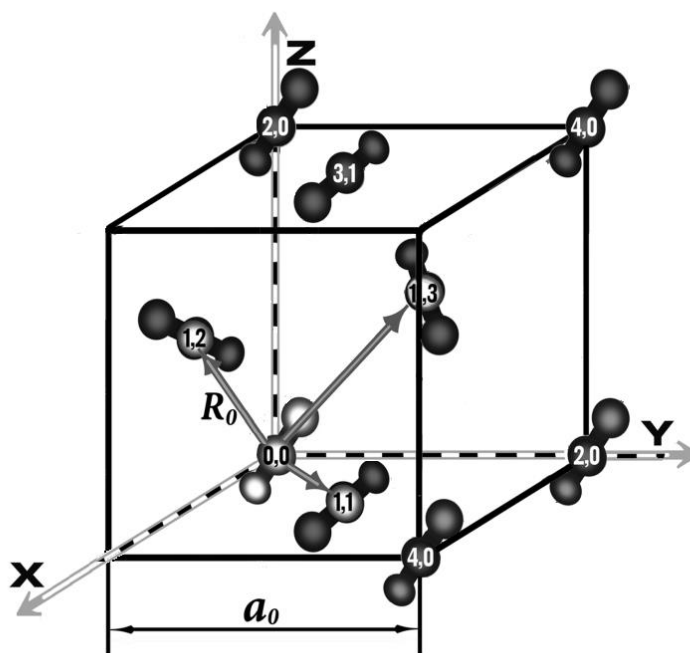


Рис. 5 Кристаллическая решетка CO_2 . $a_0 = 5.554, 5.580, 5.742 \text{ \AA}$ при температурах $T = 6 \text{ K}, 77 \text{ K}, 215 \text{ K}$ соответственно; R_0 – расстояние между центрами тяжести молекулы, для единичной ячейки $R_0 = a_0/\sqrt{2}$. Оси молекул сонаправлены с главными осями куба. [35]

Далее представлен спектр поглощения и отражения кристаллического CO_2 , слой которого примерно равен 1.49 мкм (рис 6).

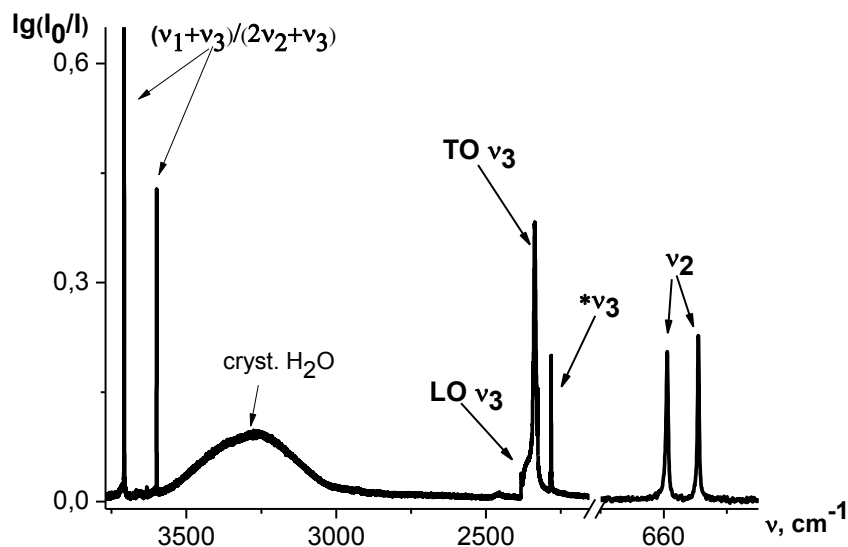


Рис 6. Спектр отражения/поглощения кристаллического CO_2 при температуре 77 К, толщина кристалла - 1.49 мкм. Интерпретация полос проводилась на основе работы [36]. На спектре представлена область колебаний: фундаментальных колебаний - ν_3 (Σ_u^+), ν_2 (Π_u^+); составных колебаний, осложненных резонансом Ферми (между колебаниями ν_1 и ν_2) - $\nu_1 + \nu_3/2\nu_2 + \nu_3$ (Σ_u^+); полоса колебания $*\nu_3$ (Σ_u) изотополога $^{13}\text{CO}_2$.

Эксперимент

Целью эксперимента было получение ИК спектров отражения-поглощения в толстом слое жидкости и ИК спектров отражения-поглощения тонких пленок CO_2 и C_2F_6 .

Спектры пленок кристаллического C_2F_6 были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR. В ходе эксперимента газообразный гексафторэтан осаждался на охлажденное медное позолоченное зеркало ($T=70$ К). Температура зеркала в экспериментах менялась в диапазоне от 10 до 80 К. Температура измерялась диодными сенсорами. Зеркало, расположенное вне кюветного отделения, соединено со второй ступенью охлаждения криостата Sumitomo Cold Head model CH-204, оборудованный температурным контролером Cryocon Model 32 (Рис. 8). Зеркало освещалось с помощью специальной приставки, расположенной в кюветном отделении прибора (Рис. 7). С ее помощью излучение направляется на образец, отражается от зеркала и

отраженное излучение собирается и направляется на приемник спектрометра. Таким образом излучение проходит через поглощающий слой дважды, и длина оптического пути увеличивается в два раза. Угол падения излучения на зеркало равен 10° от нормали. Для регистрации спектров были использованы два детектора и два источника излучения: LN-MCT детектор и глобар были выбраны для регистрации спектров в спектральной области $4500 - 550 \text{ см}^{-1}$; для лучшей чувствительности в области $4500 - 1870 \text{ см}^{-1}$ были использованы LN-InSb приемник и лампа накаливания. Спектры снимались с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$.

В ходе эксперимента использовался образец C_2F_6 с природным содержанием изотопозамещенной конфигурации $^{13}\text{C}^{12}\text{CF}_6$ (2%).

Методика получения спектров пленок кристаллического CO_2 такая же, как и методика получения спектров кристаллического C_2F_6 . Эксперимент был проведен на выше описанном оборудовании. Спектры регистрировались с использованием Ge/KBr светоделиителя и LN-MCT детектора и записывались с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ в районе $4500\text{-}600 \text{ см}^{-1}$.

В ходе эксперимента использовался образец CO_2 с природным содержанием изотопозамещенной конфигурации $^{13}\text{CO}_2$. (1%). [37]

Для получения спектров обоих образцов были усреднены по сто односторонних интерферограмм, зарегистрированных при прямом и обратном ходе зеркала интерферометра.

Ход лучей в кюветном отделении прибора Bruker IFS 125 HR представлен на рис. 7.

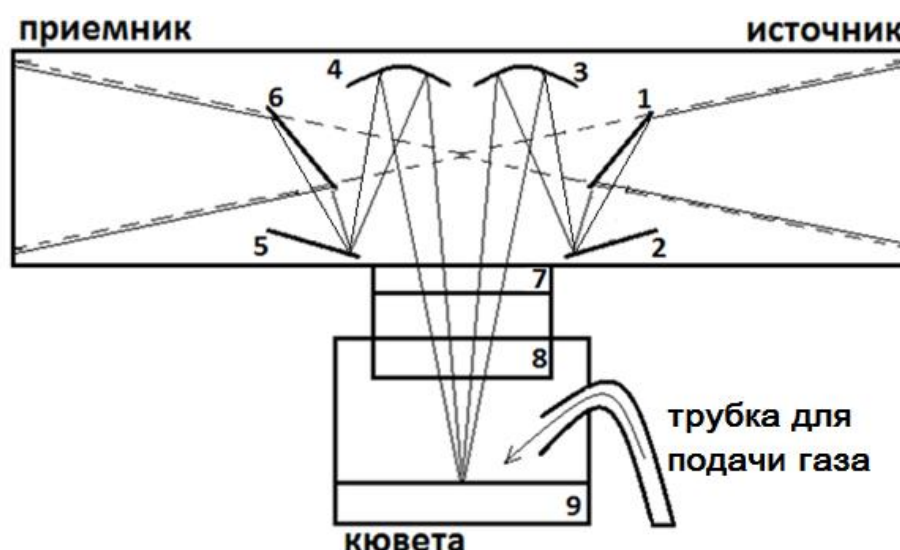


Рис. 7. Принципиальная схема хода лучей в приборе. Пунктирная линия — ход лучей в кюветном отделении без приставки, сплошная линия — ход лучей в эксперименте с использованием приставки. 1,2,5,6 — плоские зеркала, 3,4 — сферические зеркала, 7 - окно прибора из KBr, 8 — окно кюветы материал KBr в кювете, сконструированной для кристалла, 9 — медное позолоченное зеркало. Схема нарисована без учета масштаба.

Для откачки криостата использовалась специальная установка, схема установки откачки изображена на рис. 8.

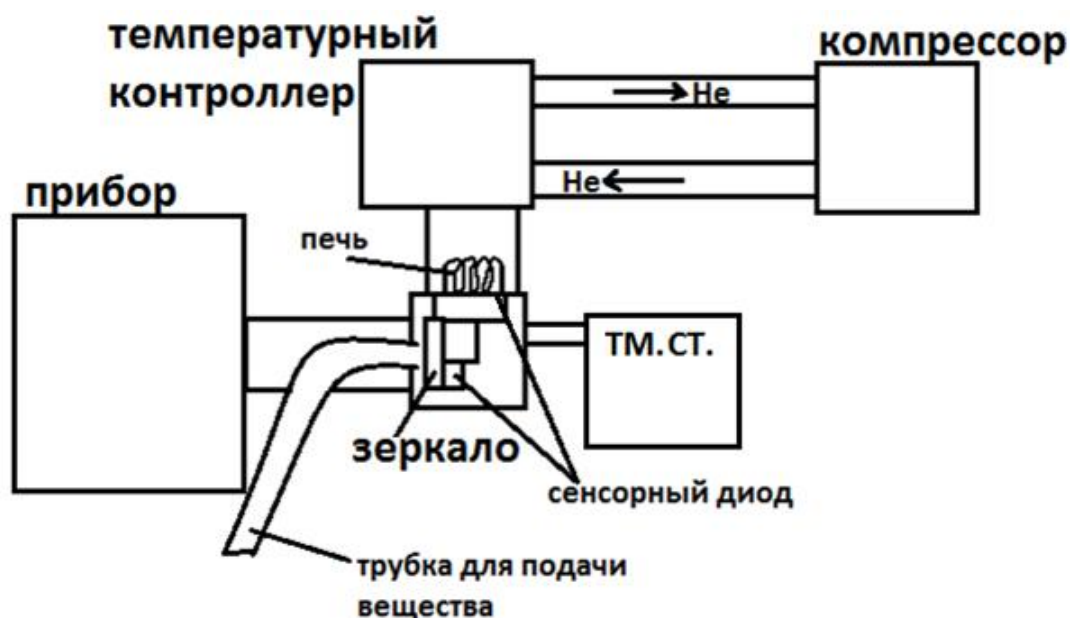


Рис 8. Схема установки откачки криостата на отражение, установленного к прибору Bruker IFS 125 HR, где ТМ. СТ. — турбомолекулярная станция. Трубки для подачи вещества откачиваются с помощью форвакуумного насоса (модель STB-22-DS фирма Stag).

Спектры молекулярных жидкостей CO_2 и C_2F_6 были зарегистрированы на приборе Nicolet 6700 со светоделителем KBr и LN-MCT приемник. Спектры записывались с разрешением 1 см^{-1} . Для получения спектров отражения/поглощения в толстом слое жидкости использовался специальный криостат (Рис. 10)

Рассмотрим схематичный ход лучей в кюветном отделении прибора Nicolet 6700 (рис. 9).

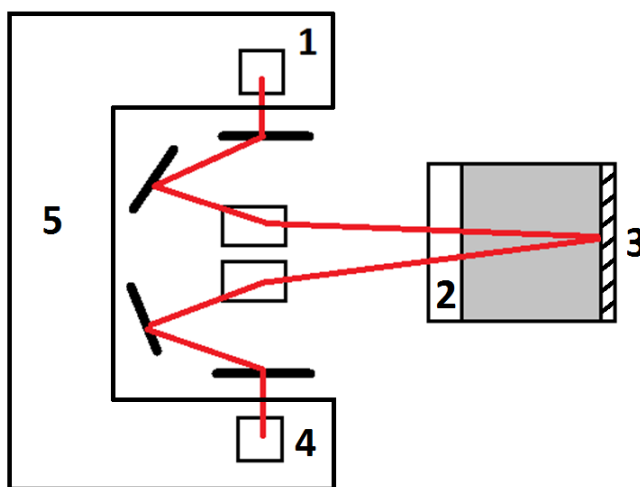


Рис 9. Схематичный ход лучей в кюветном отделении прибора Nicolet 6700. вид сверху: 1 – источник излучения, 2 – окно кюветы (KRS-5), 3 – зеркало (отполированная латунь), 4 – приемник спектрометра, 5 – спектрометр, красной линией изображен ход лучей, черные палки – зеркала. Между окном (2) и зеркалом (3) расположено изучаемое вещество.

В эксперименте луч фокусируется на зеркало. Окно 2 сделано в виде клина (рис. 19) для исключения попадания на приёмник прибора лишнего излучения, в данном случае излучение, отраженного от границы воздух-окно.

Схематичный чертеж жидкостного криостата представлен на рис. 10.

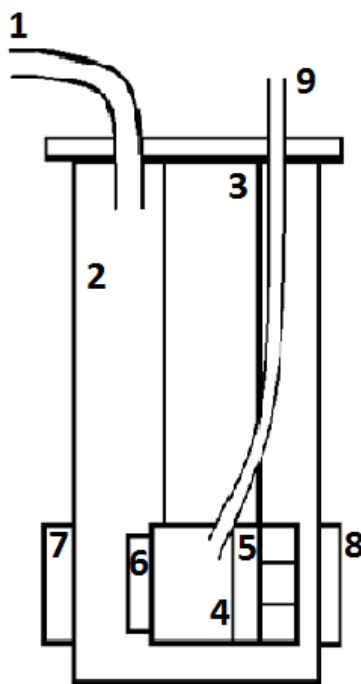


Рис 10. Схема жидкостного криостата: 1 – трубка, соединяющая линию откачки «рубашки» и «рубашку» криостата, 2 – «рубашка» криостата (полый металлический сосуд), 3 – стакан для охлаждения кюветы, 4 – кювета, куда наполняется вещество, 5 – зеркало, отполированная латунь, 6,7 – окна кюветы и «рубашки» криостата соответственно, материал окон – KRS-5 кристалл, 8 – отверстие для второго окна, закрытое, 9 – трубка откачки-наполнения кюветы. Так же криостат оборудован нагревательным элементом.

Криостат состоит из 2 частей: внешний сосуд «рубашка», и кювета. Основная роль "рубашки" – теплоизоляция кюветы. Для этого вакуум в «рубашке» поддерживался не хуже 10^{-4} Торр (рис 11). В течение эксперимента рубашка откачивалась непрерывно с помощью масляного диффузионного насоса (марка Edwards, модель В30207240) (рис 11). Для работы масляного насоса на его выходе должно поддерживаться давление не более 1 торр. Для этого к выходу масляного насоса был присоединен форвакуумный насос (vacuubrand 2.5). Давление измерялось лампой, присоединенной к вакууметру ионизационно-термопарный ВИТ-2П (рис 11).

Длина кюветы, измеренная от окна до зеркала, равна 1.5 см, следовательно, так как излучение проходит через кювету 2 раза из-за отражения от зеркальной поверхности, длина оптического пути равна 3 см. Окна кюветы сделаны из KRS-5 кристалла. Окна внешнего сосуда сделаны из KRS-5 кристалла.

Материал окон был выбран потому, что он менее хрупкий и может выдержать большие давления при азотных температурах (рис. 10).

Температура в криостате поддерживалась с помощью печки, встроенной в криостат. Температура контролировалась с помощью специального температурного контроллера (Spесас, № GS21525) (рис 10). В качестве хладагента использовался жидкий азот.

Установка откачки жидкостного криостата состоит из двух частей: линия откачки «рубашки» криостата и линия откачки и напуска кюветы (рис. 11).

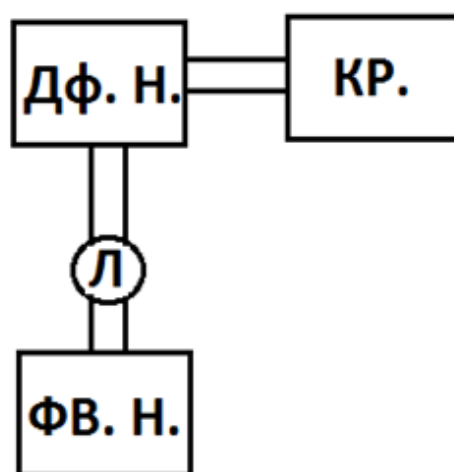


Рис 11. Схема линии откачки «рубашки» криостата, где ФВ. Н. – форвакуумный насос, Л – лампа для измерения вакуума в системе, Дф. Н. – диффузионный насос, КР. – криостат.

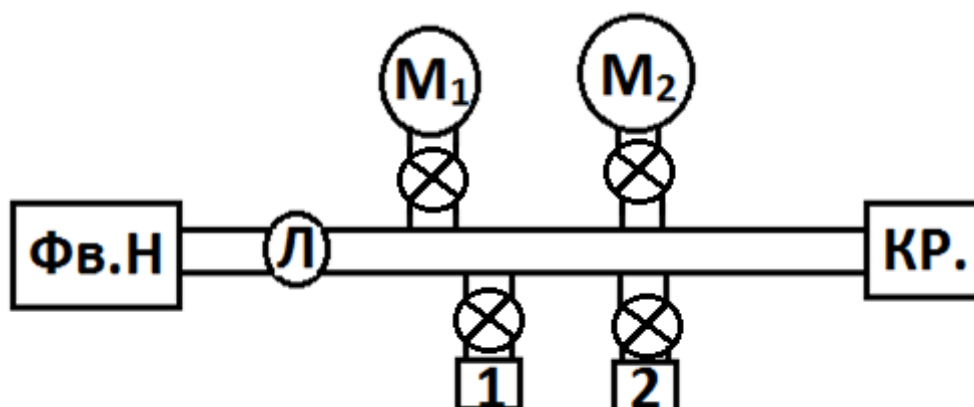


Рис 12. Схема линии откачки кюветы в криостате, где ФВ. Н. – форвакуумный насос, Л – лампа для измерения вакуума в системе, М₁, М₂ – монометры (М₁ - рассчитан на 1 атм., М₂ – рассчитан на 17 атм.), 1,2 – выходы для

присоединения баллонов с веществом, КР. – криостат, перечеркнутый круг – вентиль.

Откачка «рубашки» криостата (Рис. 11) и кюветы (Рис. 12) производится не зависимо друг от друга. Первоначально кювета откачивалась до давлений порядка 10^{-4} торр в течение 20 минут.

Исследуемое вещество подавалось из баллона. Баллон был присоединен к линии откачки-наполнения кюветы к одному из входов. Перед подачей вещества в кювету, ее охлаждают до определенной температуры. Выбор начальной температуры и давления определяется из таблиц 4,5. Для получения спектров жидкого CO_2 , мы охладили кювету до примерно -30°C табл. (табл. 4) и подали давление примерно 16 атмосфер (т. е. заведомо большее, чем давление паров над жидкостью при данной температуре). Далее по манометру М2 (Рис 12) наблюдалось падение давления до 14.08 атмосфер (давление паров над жидкостью при температуре -30°C). Падение давления в кювете означает, что часть вещества сконденсировалась. Данная процедура повторялась до тех пор, пока кювета не заполниться полностью. Заполнение кюветы проверялось визуально и спектрально.

Такая же методика конденсации вещества использовалась для получения спектров жидкого C_2F_6 . Начальная температура бралась -45°C и 6 атмосфер (Табл. 5).

Таблица 4. Таблица давления паров над жидкостью и кристаллом с параметрами температуры (t , $^\circ\text{C}$) и давления (p , атм), плотности (V , л/кг) для молекулы CO_2 .

t , $^\circ\text{C}$	p , кг/см ²	p , атм	V , л/кг
-60	4,18	4,05	0,657
-56,6	5,28	5,11	0,661
Жидкость-пар			
-56,6	5,28	5,11	0,846

-55	5,66	5,48	0,853
-50	6,97	6,75	0,867
-45	8,49	8,22	0,881
-40	10,25	9,92	0,897
-35	12,26	11,87	0,913
-30	14,55	14,08	0,931

Таблица 5. Таблица значений давления паров над жидкостью с параметрами температуры (t , °C) и давления (p , атм) для молекулы C_2F_6 . [37]

t , °C	p , МПа	p , атм
-100	0,0261	0,258
-95	0,0365	0,360
-90	0,0509	0,502
-85	0,0686	0,677
-80	0,0918	0,906
-75	0,1202	1,186
-70	0,1548	1,528
-65	0,1970	1,944
-60	0,2465	2,433
-55	0,3050	3,010
-50	0,3741	3,692
-45	0,4537	4,478
-40	0,5456	5,385

Полученные экспериментальные данные.

В ходе эксперимента были зарегистрированы спектры жидкого и кристаллического C_2F_6 . Была рассмотрена температурная зависимость в спектрах отражения/поглощения в толстом слое, где оптический путь равен 3 см.

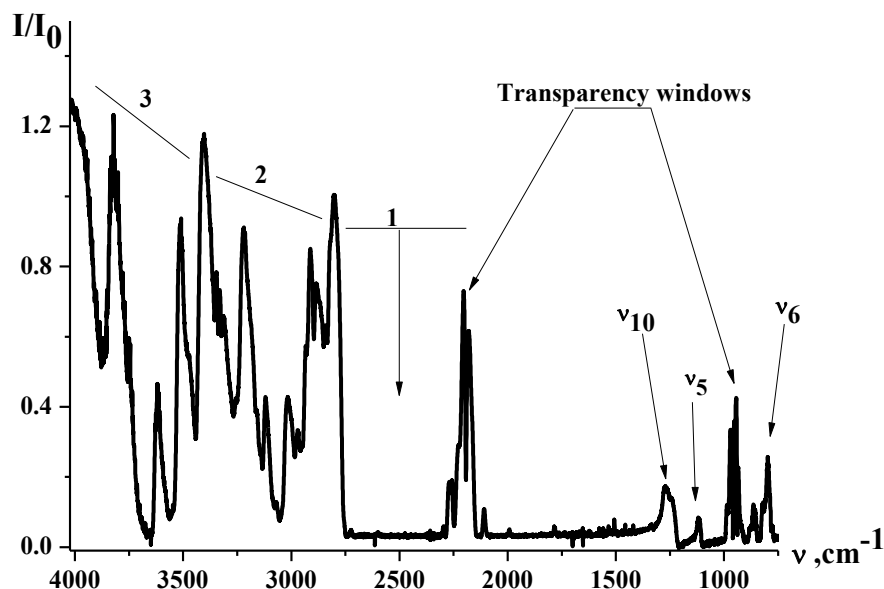


Рис 13. Спектр пропускания и отражения жидкого C_2F_6 при температуре 198.15 К в кювете 1.5 см. ν_{10} , ν_5 и ν_6 – полосы отражения; 1 – полное поглощение; 2, 3 – область пропускания; transparency windows – окна прозрачности.

Область 1 в спектре (рис. 13) расположена от 2322 до 2737 cm^{-1} , в эту область входят колебания второго порядка и выше такие как: $\nu_7+\nu_5$, $2\nu_8+\nu_5$ (E_u), $\nu_5+\nu_6+\nu_{11}$; $\nu_7+\nu_{10}$ (A_{2u}); $\nu_7+\nu_{10}$, $2\nu_8+\nu_{10}$ (E_u), $\nu_6+\nu_{10}+\nu_{11}$; $\nu_1+\nu_5$, $2\nu_6+\nu_5$; $\nu_1+\nu_8+\nu_{11}$ (A_{2u}), $2\nu_6+\nu_8+\nu_{11}$. Интенсивность данных колебаний примерно в 100 раз меньше, интенсивности колебаний первого порядка. Поэтому на этих полосах не проявляется отражение. [27] Интерпретации областей 2 и 3 нет в литературе, можно предположить, что основными источниками интенсивности в области 2 являются колебания $2\nu_2+\nu_{10}$ и $3\nu_5$, а в области 3 – колебание $3\nu_{10}$.

На спектре (рис. 13) наблюдается пропускание больше 1, что может быть связано с тем, что луч фокусировался на зеркале (рис. 19).

Рассмотрим спектр β -кристалла C_2F_6 , сконденсированный в кювете толщиной 1.5 см (рис 14).

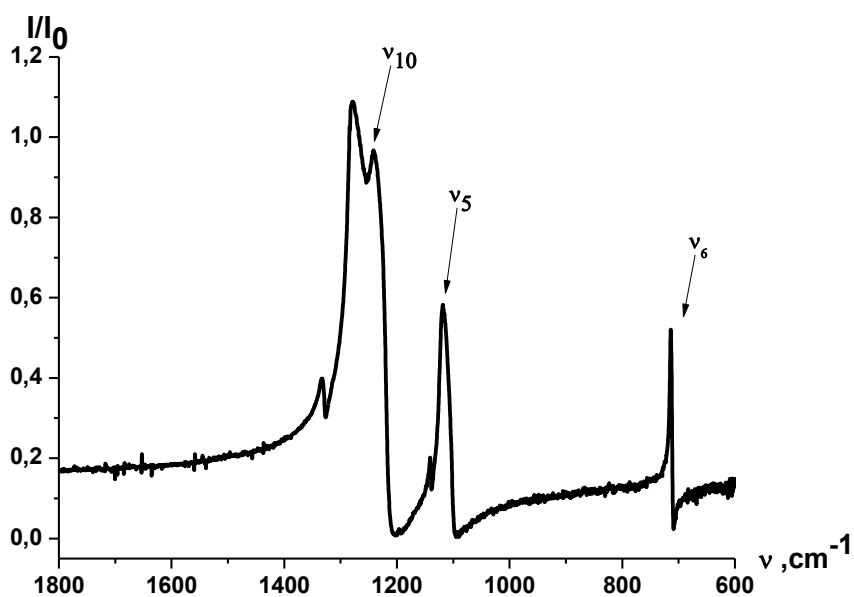


Рис 14. спектр β -кристалла C_2F_6 при температуре 163.15 К в кювете толщиной 1.5 см. На спектре представлен регион фундаментальной области; ν_{10} , ν_5 и ν_6 — полосы отражения соответствующих колебаний.

Из рис. 14 видно, что полосы отражения имеют сложные контура и разные уровни крыльев с высокочастотной и низкочастотной сторон, что является характерной чертой для таких спектров.

На рис 15. представлен спектр α -кристалла молекулы C_2F_6 , сконденсированный в кювете толщиной 1.5 см.

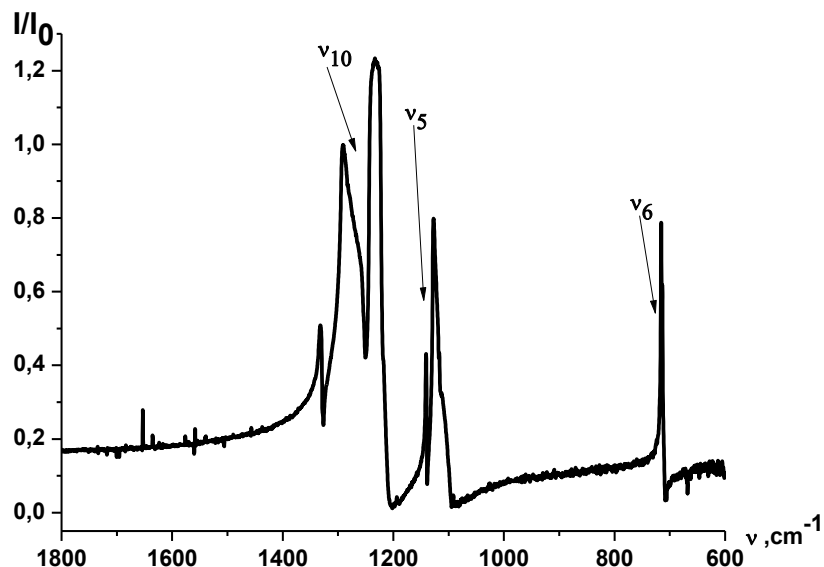


Рис 15. Спектр α -кристалла молекулы C_2F_6 при температуре 98.15 К. Фундаментальная область колебаний: ν_{10} , ν_5 и ν_6 — полосы отражения соответствующих колебаний.

В α -кристалле C_2F_6 проявляются дополнительные пики (рис. 15), ненаблюдаемые в спектре β -кристалла. Предположительно дополнительные пики соответствуют Давыдовскому расщеплению.

В спектре α и β -кристалла молекулы C_2F_6 отсутствуют окна прозрачности возможно из-за рассеяния излучения на толстом слое кристалле. В обоих спектрах кристалла (рис. 14, рис. 15) максимум полосы отражения ν_{10} принимает значение большее 1. Это является признаком дефокусировки, допущенной при проведении эксперимента.

Был зарегистрирован спектр жидкого CO_2 при температуре 215 К в низкотемпературной кювете на отражение толщиной 1.5 см.

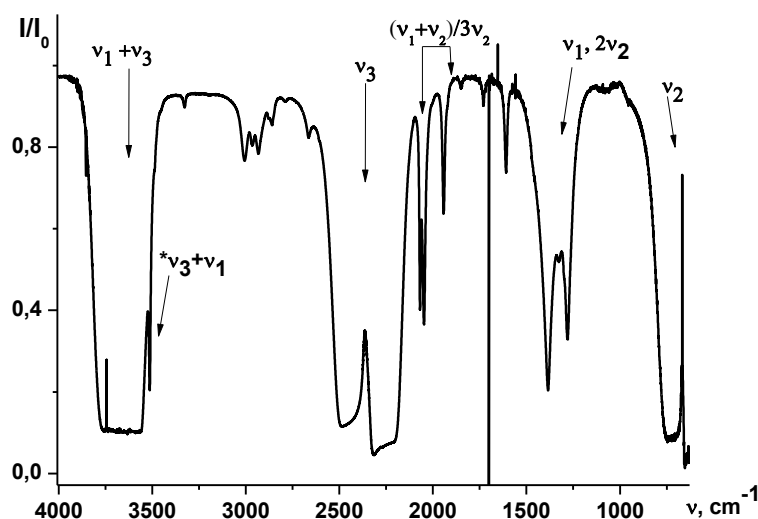


Рис. 16. Спектр отражения/поглощения молекулярной жидкости CO_2 при температуре 215 К в кювете на отражение с толщиной 1.5 см. В спектре жидкости проявляется индуцированное колебание ν_1 , находящееся в Ферми резонансе с колебанием $2\nu_2$.

В спектре (рис.16) на полосе ν_3 проявляется отражение на полосе полного поглощения. Можно заметить, что на полосах второго порядка на полном поглощении отражение не проявляется из-за слабой интенсивности колебаний.

Для всех представленных выше спектров в качестве спектра I_0 использовались спектры пустых кювет. Одна из причин дефокусировки может быть в том, что в качестве спектра I_0 была зарегистрирована пустая кювета. Во время эксперимента криостат фокусировался с заполненной кюветой. После регистрации спектров изучаемого вещества, вещество удалялось из кюветы и регистрировались спектры пустой кюветы. Из-за большой разности показателей преломления вещества и вакуума фокус луча смещается, что является причиной дефокусировки.

Для обработки спектров отражения для получения спектров поглощения необходимо нормировать экспериментальные спектры. Способ нормировки данных спектров описан ниже в главе «модельные спектры»

Методом осаждения на охлажденное золотое зеркало были получены спектры отражения тонких пленок кристаллического CO_2 и C_2F_6 . Как проводилась оценка толщин кристаллов описано в главе «Расчет толщин пленок кристаллического CO_2 и C_2F_6 ».

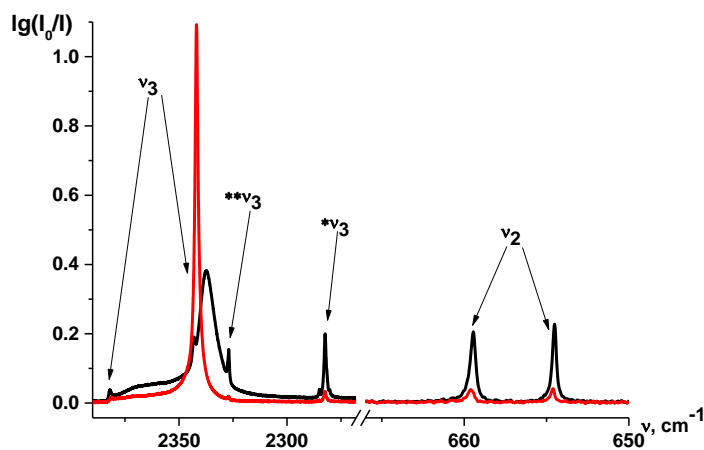


Рис. 17. Спектр поглощения и отражения кристаллического CO_2 при температуре 77 К с разными толщинами кристалла. Красный спектр соответствует толщине кристалла примерно 0.42 мкм, черный – 1.49 мкм. Полоса ν_2 имеет 2 пика предположительно из-за снятия вырождения в кристалле. $**\nu_3$ - колебание ν_3 изотополога $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $*\nu_3$ - колебание ν_3 изотополога $^{12}\text{CO}_2$.

Можно заметить, что при увеличении слоя кристалла полоса ν_3 сильно меняет свои контур из-за проявления отражения в спектре. В более слабых полосах подобных искажений не наблюдается (рис. 17).

Похожие особенности проявляются и в спектрах тонких пленок α -кристалла молекулы C_2F_6 (рис. 18).

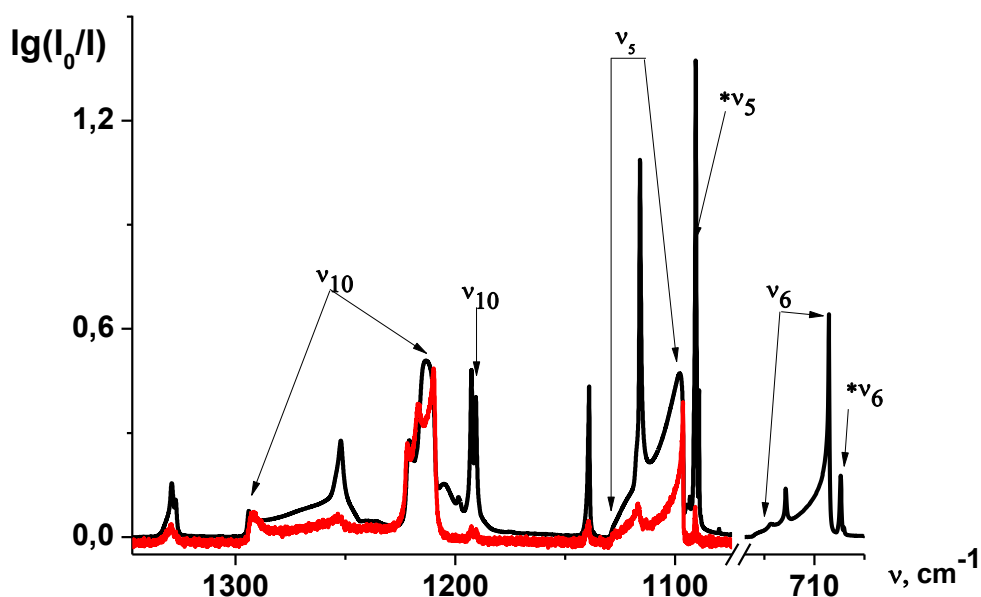


Рис. 18. Спектры тонких α -кристалла C_2F_6 в фундаментальной области. На спектре представлены полосы отражения ν_{10} , ν_5 и ν_6 . Колебания $^*\nu_{10}$, $^*\nu_5$ и $^*\nu_6$ – колебания ассиметричной молекулы изотополога $^{13}\text{C}^{12}\text{CF}_6$. Черный спектр – спектр пленки толщиной примерно $d = 2.0$ мкм $T = 80$ К, красный - $d = 0.7$ мкм, $T = 70$ К.

В спектре (рис. 18) можно заметить, что при увеличении слоя кристалла полосы сильных полос искажаются за счет проявления отражения.

Расчет толщин пленок кристаллического CO_2 и C_2F_6

Для обработки экспериментальных спектров кристаллических пленок необходимо оценить толщины. Рассчитывать слой кристалла, напыленного на металлическую поверхность по закону Бугера –Ламберта-Бера некорректно.

Слой тонких пленок рассчитывался по формуле:

$$d = \sqrt[3]{d_{\text{эф}} \frac{3\lambda^2}{n^2\pi^2}} \quad (1)$$

Где $d_{\text{эф}} = \frac{1}{cA} \int_{\text{по полосе}} \ln \frac{I_0}{I} d\nu$ – толщина слоя, рассчитанная из закона Бугера-Ламберта-Бера, c – концентрация [моль/см³], A – интегральный коэффициент поглощения полосы [км/моль], I_0 – интенсивность излучения, проходящая

через пустую кювету, I — интенсивность излучения, проходящая через поглощающий слой; λ — длина волны, на которой происходит поглощение [мкм], n — показатель преломления вещества. Для расчета использовались слабые полос, так как предполагается, что они мало искажены из-за отражения.

Формула (1) является приближенной формулой для расчета толщины поглощающего слоя так как при ее выводе предполагалось нормальное падение излучения на поглощающую поверхность и толщина кристаллической пленки много меньше длины волны. Особенность формулы (1) заключается в том, что она учитывает нулевую напряженность электрического поля вблизи металлической поверхности. Нулевая напряжённость электрического поля возникает из-за того, что фаза падающей электромагнитной волны меняется на π при отражении от металла и сумма падающей и отраженной электромагнитной волн вблизи металлической поверхности примерно равна нулю. Следовательно, молекулы, расположенные на металлической поверхности, не поглощают и не могут быть учтены при расчете толщины по закону Бугера-Бера.

Для вывода формулы (1) использовалось выражение для напряженности поля стоячей волны $E^2 = E_0^2 \sin^2\left(\frac{\pi nl}{\lambda}\right) = \frac{E_0^2}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi nl}{\lambda}\right)\right]$, где E_0 — амплитуда стоячей волны, n — показатель преломления вещества, l — толщина пленки, λ — длина волны. Пользуясь предположением, что $l/\lambda \ll 1$, раскладываем $\cos\left(\frac{2\pi nl}{\lambda}\right)$ в ряд Тейлора по величине l/λ до второго порядка. Получаем выражение $\frac{E^2}{E_0^2} = \frac{\pi^2 n^2 l^2}{\lambda^2}$, интегрируем по толщине слоя в пределах от нуля до d — конечной толщины слоя. Полученное после интегрирования выражение $\frac{E^2}{E_0^2} d \approx \frac{I}{I_0} d$, назовем эффективной толщиной $d_{\text{эф}}$. Для получения окончательной формулы (1) из выражения $d_{\text{эф}} = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 n^2 d^3}{\lambda^2}$ выражается величина d .

Похожие расчеты по оценке толщин тонких пленок были рассмотрены авторами работы [39] .

Пользуясь формулой (1), проводилась оценка толщин слоев тонких кристаллических пленок молекулярных кристаллов C_2F_6 . Полученные данные представлены в таблице 6.

Таблица 6. Расчетные значения толщин кристаллов C_2F_6 по формуле (1) и по закону Бугера-Ламберта-Бера.

	$\nu_8+\nu_{11}$ $\lambda=8.8\text{мкм}$		$\nu_6+\nu_8$ $\lambda=7.5\text{мкм}$	
	$d_{\text{эфф}}, \text{мкм}$	$d, \text{мкм}$	$d_{\text{эфф}}, \text{мкм}$	$d, \text{мкм}$
Толстый слой	0.97	2.32	0.59	1.67
Тонкий слой	0.03	0.73	0.03	0.73

Спектры тонких пленок α -кристалла C_2F_6 при разных толщинах осажденного слоя представлены на (рис. 3). Слабые полосы, по которым производился расчет, на спектрах обозначены под номерами 1 и 5 (рис. 3).

Для оценки толщины слоя кристаллической пленки CO_2 пользоваться окончательной формулой (1) нельзя из-за того, что в данном случае не выполняется условие $l/\lambda \ll 1$. Поэтому для оценки величины поглощающего

слоя кристалла углекислоты интегрировалось выражение $E^2 = \frac{E_0^2}{2} \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi n l}{\lambda}\right) \right]$ по толщине кристалла от 0 до d . Получаем уравнение $\frac{E^2}{E_0^2} d = d_{\text{эф}} = \frac{d}{2} - \frac{\lambda}{4\pi n} \sin\left(\frac{2\pi n d}{\lambda}\right)$, по которому производился расчет толщин кристалла.

Полученные данные представлены в таблице 7.

Таблица 7. Расчетные значения толщин кристаллов CO_2 по формуле (1) и по закону Бугера-Ламберта-Бера.

	$\lambda=2.77$ мкм (3707.0 cm^{-1})		$\lambda=2.70$ мкм (3599.5 cm^{-1})		$\lambda=4.38$ мкм (2282.4 cm^{-1})	
	$d_{\text{эфф}}$, мкм	d , мкм	$d_{\text{эфф}}$, мкм	d , мкм	$d_{\text{эфф}}$, мкм	d , мкм
Толстый слой	0.7	1.49	0.8	1.44	0.5	1.54
Тонкий слой	0.2	0.50	0.2	0.48	0.04	0.78

Спектры тонких пленок разной толщины кристалла CO_2 представлены на (рис. 6). Слабые полосы, по которым производился расчет: ν_3 (2288.4 cm^{-1}) и дублет $\nu_1+\nu_3/2\nu_2+\nu_3$ (3599.5 cm^{-1} и 3707.0 cm^{-1}) (рис. 3).

Из таблиц 6 и 7 видно, что расчет слоя из закона Бугера-Ламберта-Бера дает меньшее значение, чем значения, полученные с помощью формулы (1).

Моделирование спектров поглощения и отражения.

Необходимость построения модельных спектров заключалась в том, чтобы с их помощью произвести интерпретацию спектра и объяснить контура полос экспериментальных спектров поглощения и отражения. Так как экспериментальные спектры жидкого и кристаллического C_2F_6 получились расфокусированными из-за несовершенного поставленного эксперимента, нормировка данных спектров производилась по модельным спектрам.

Для того чтобы начать моделировать спектр необходимо понять какое излучение попадает на приемник спектрометра. Для этого рассмотрим ход лучей в кювете:

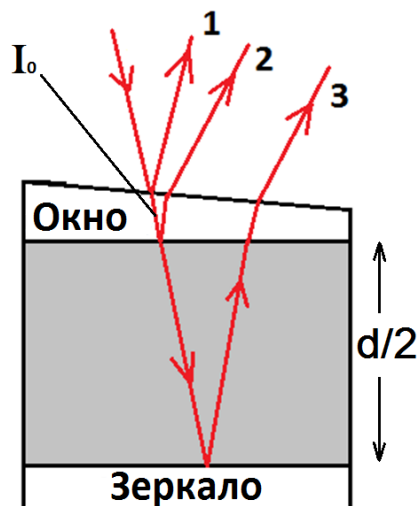


Рис. 19. Ход лучей в жидкостной кювете. 1 – луч, отраженный от границы воздух-окно, 2 – луч, отраженный от границы окно-вещество, 3 – луч, прошедший через поглощающий слой и отраженный от границы вещество-зеркало. Красной линией показан ход луча. I_0 – часть луча, прошедшая в окно кюветы после отражения от первой границы.

Внешнее окно кюветы сделано в виде клина (материал KRS-5) для того, чтобы избавиться от попадания на приемник спектрометра ненужного излучения – луч, отраженный от границы воздух-окно.

Как видно из рисунка (рис 19) излучение, попадающее на приемник прибора равно:

$$I = I_0((R + (1 - R)^2 \exp(-K(\nu)d)) \quad (2)$$

где I – излучение, прошедшее через вещество, отраженное от зеркала, и излучение, отраженное от границы окно-вещество, регистрируемое на приемнике, I_0 – луч, прошедший внутрь окна, после отражения на первой границы, R – отражение от границы окно-вещество, $K(\nu)$ – коэффициент поглощения вещества (см^{-1}), который связан с безразмерным показателем поглощения (коэффициентом экстинкции $\kappa(\nu)$) формулой $K(\nu) = 4\pi\nu\kappa(\nu)$, ν – частота, d – длина оптического пути луча. При моделировании спектров излучением, отраженным от границы воздух-окно, мы пренебрегли, так как в эксперименте данное излучение не попадает на приёмник прибора. Отражение от границы окно – вещество, рассчитывается по формуле:

$$R(\nu) = \frac{(n_0 - n_B(\nu))^2 + \kappa(\nu)^2}{(n_0 + n_B(\nu))^2 + \kappa(\nu)^2} \quad (2)$$

где n_0 – показатель преломления окна, $n_B(\nu)$ – показатель преломления вещества, с учетом электронной добавки, $\kappa(\nu)$ – безразмерный показатель поглощения вещества. [40]

Для построения модельного спектра использовался следующий алгоритм:

1 – Построение спектра $\kappa(\nu)$ вещества. Полоса $\kappa(\nu)$ представляет собой асимметричную полосу и является суммой двух Лоренцев (рис. 20).

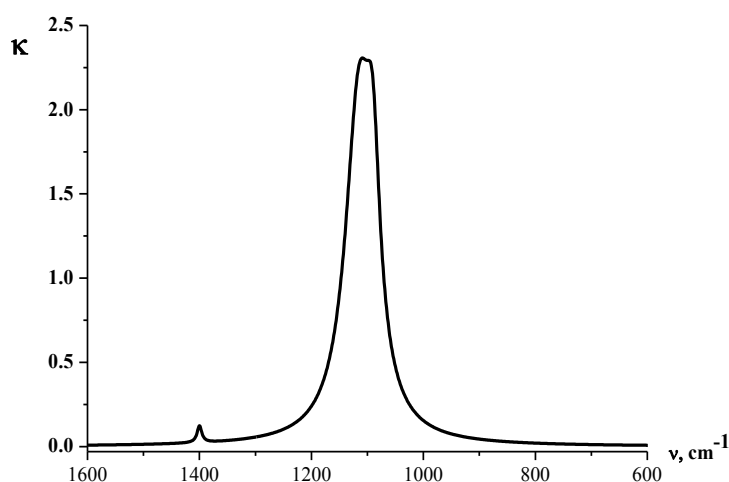


Рис. 20. Полоса $\kappa(\nu)$ прототип фундаментальной полосы ν_{10} в колебательном спектре поглощения молекулы C_2F_6 . Интегральный коэффициент поглощения $A=1000$ км/моль. Максимум полосы – 2.3 на частоте 1100 см^{-1} , полуширина на полувысоте – 30 см^{-1} .

Интегральная интенсивность суммарной полосы равна 1000 км/моль, что совпадает с интегральной интенсивностью полосы ν_{10} молекулы C_2F_6 . [27] Возле интенсивной полосы, максимум которой расположен на частоте 1100 см^{-1} , добавлена полоса на частоте 1400 см^{-1} с интегральной интенсивностью 6 км/моль и максимумом полосы – 0.5. Данная полоса была добавлена как прототип составной полосы возле полосы ν_{10} в колебательном спектре поглощения молекулы C_2F_6 .

2 – Вычисление показателя преломления вещества $n_b(\nu)$ по коэффициенту экстинкции $\kappa(\nu)$. Зависимость показателя преломления $n_b(\nu)$ вещества представлена соотношениями Крамерса-Кронига.

$$n(\nu) = -\frac{1}{2\pi} \nu \cdot p. \int \frac{\kappa(\nu') d\nu'}{\nu - \nu'} + n_e \quad (4)$$

где, $\kappa(\nu)$ – безразмерный показатель поглощения, ν – частота см^{-1} , n_e – электронная добавка к показателю преломления вещества. Интеграл брался по полосе $\kappa(\nu)$ (рис. 20).

Для расчета показателя преломления вещества была написана программа в пакете MatLab со следующим тестом:

`s= []; for x = [s1'+.5]; s=[s (1/pi)*sum(s2./(s1-x))];end, z=[s']`, где $s1$ – вектор частот, $s2$ – вектор, значений интенсивностей безразмерного коэффициента поглощения, z – спектр показателя преломления вещества, без учета электронной составляющей.

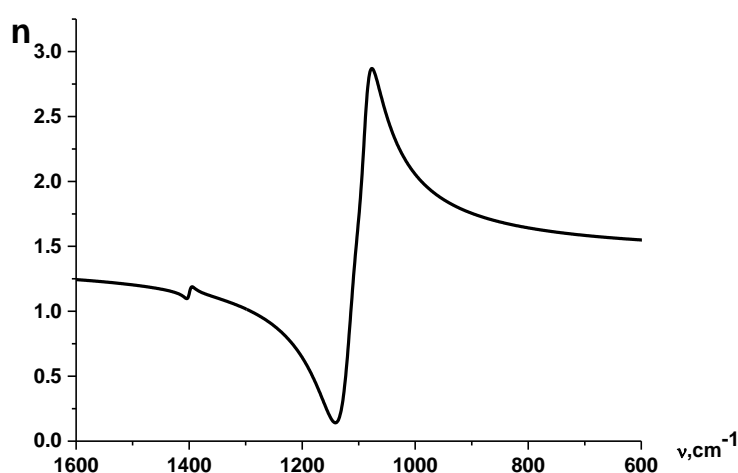


Рис. 21. Показатель преломления $n(\nu)$, построенный по модельному спектру коэффициента экстинкции $\kappa(\nu)$.

3 – Расчёт коэффициента отражения $R(\nu)$. По полученным значениям $n_b(\nu)$, $\kappa(\nu)$ строится коэффициент отражения по формуле (3). При расчете показатель преломления окна брался равным константе ($n_o = 2,45$), потому что на данном частотном интервале показатель преломления меняется не более чем на 1 %.

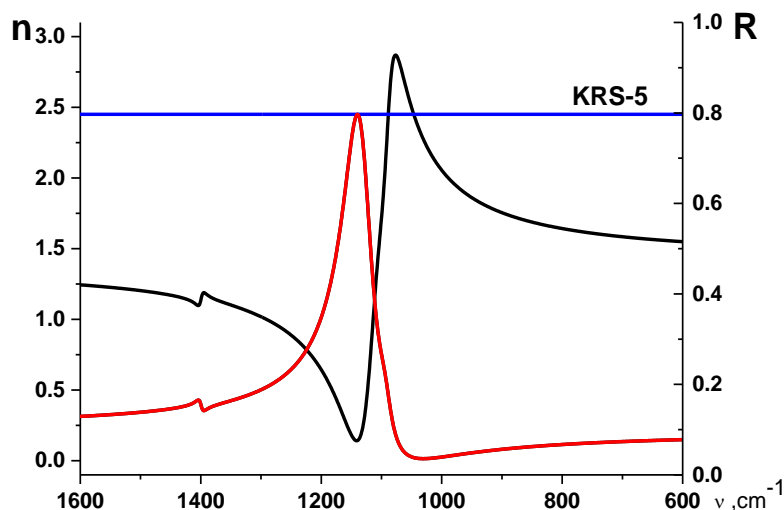


Рис. 22. Ход показателя преломления вещества с учетом электронной добавки (черный спектр), коэффициент отражения вещества (красный спектр) и показатель преломления окна (KRS-5).

Из рис. 22 видно, что особенности спектра отражения проявляются на тех частотах, где показатели преломления окна и вещества совпадают. На частоте 950 см^{-1} наблюдается минимум спектра коэффициента отражения (2%). Равенство показателей преломления в области аномального хода показателя преломления не проявляется в виде особенности полосы отражения.

В данном случае, когда коэффициент преломления окна больше коэффициента преломления вещества, минимум полосы отражения расположен с низкочастотной стороны. Еще одна особенность спектров отражения проявляется в том, что крылья полосы находятся на разных уровнях относительно полосы отражения. Это обусловлено тем, что на крыльях полос коэффициент поглощения убывает и основной вклад вносит разность показателей преломления окна кюветы и вещества. Из рис. 22 видно, что с

низкочастотной стороны разность показателей преломления меньше, чем с высокочастотной, что коррелирует с уровнями крыльев полосы отражения.

4 – Построение модельного спектра отражения/поглощения по полученным значениям $\kappa(\nu)$, $n(\nu)$, $R(\nu)$ по формуле (2), в которой $I_0 = 1$. Меняя величину d , можно проследить изменение спектра в зависимости от толщины кюветы. Величина d меняется от 2 мкм до 3 см. Для визуального сравнения спектров поглощения и спектров отражения/поглощения были построены спектры поглощения по модельному спектру $\kappa(\nu)$ по закону Ламберта-Бугера-Бера (рис. 23-25).

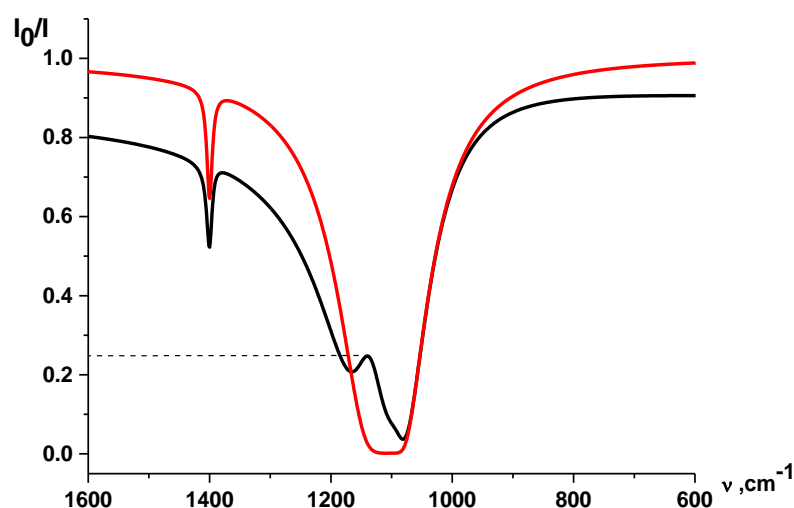


Рис. 23. Спектр отражения/поглощения, рассчитанные по формуле (2) (черный спектр) и спектр пропускания, рассчитанные по закону Ламберта-Бугера-Бера. (красный спектр). Оптический путь $d=0,0002$ см.

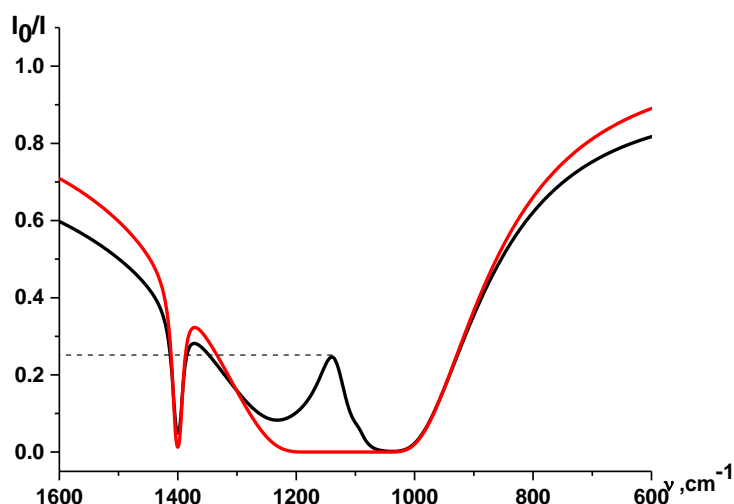


Рис. 24. Спектр отражения/пропускания, рассчитанный по формуле (2) (черный спектр) и спектр пропускания, рассчитанный по закону Ламберта-Бугера-Бера (красный спектр). Оптический путь $d=0,002$ см.

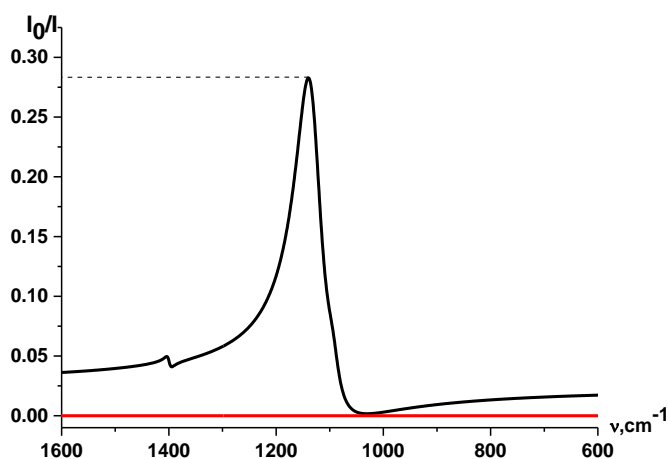


Рис. 25 Спектр отражения/пропускания, рассчитанный по формуле (2) (черный спектр) и пропускания, рассчитанный по закону Ламберта-Бугера-Бера (красный спектр). Оптический путь $d=3$ см.

Можно заметить, что при увеличении толщины кюветы полосы расширяются, максимум коэффициента отражения $R(\nu)$ не меняется. Спектр при толщине кюветы равно 3 см (рис 25), представляет наибольший интерес, так как в эксперименте использовалась кювета с толщиной 1.5 см.

Для нормировки экспериментальных спектров C_2F_6 был построен другой модельный спектр отражения по спектру $\kappa(\nu)$, состоящем из трех частот с различными интегральными коэффициентами поглощения: $A_1 = 1000$ км/моль (прототип полосы ν_{10}), $A_2 = 300$ км/моль (прототип полосы ν_5), $A_3 = 6$ км/моль (прототип полосы, сопутствующая полосе ν_{10}) в частотном диапазоне от 800 cm^{-1} до 2100 cm^{-1} . Нормировка проводится по крыльям полос отражения, так как на данном участке спектра влияние коэффициента поглощения мало и спектр определяется разностью между показателями преломления окна и вещества.

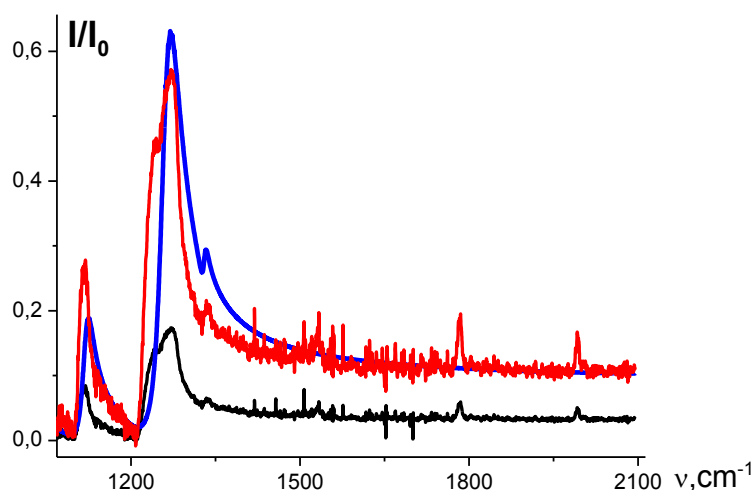


Рис. 26. Экспериментальный спектр отражения жидкий C_2F_6 при $T = 198.15$ К колебания ν_{10} (1050 cm^{-1}) и ν_5 (1115 cm^{-1}), обозначенный черным цветом; нормированный экспериментальный спектр (коэффициент нормировки $k=3.3$), обозначенный красным цветом; модельный спектр, обозначенный синим цветом. Относительная погрешность нормировочного коэффициента 7%.

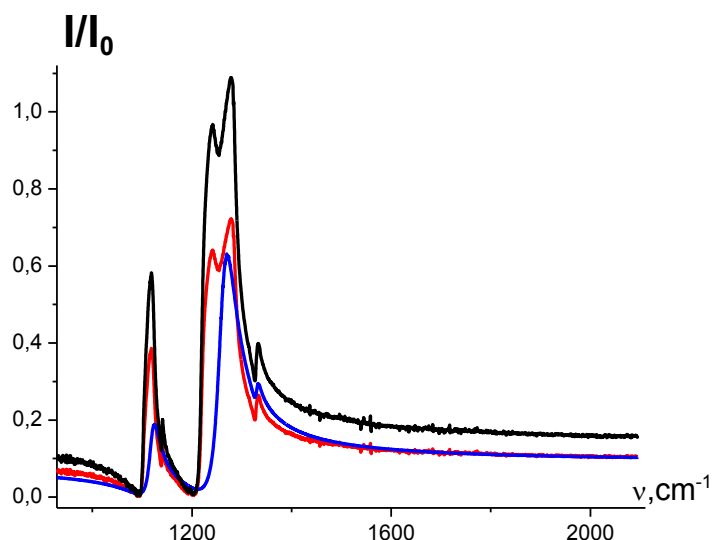


Рис. 27. Экспериментальный спектр отражения кристаллический C_2F_6 при $T = 163.15$ К колебания ν_{10} (1050 см^{-1}) и ν_5 (1115 см^{-1}), обозначенный черным цветом; нормированный экспериментальный спектр (коэффициент нормировки $k=0.7$), обозначенный красным цветом; модельный спектр, обозначенный синим цветом. Относительная погрешность нормировочного коэффициента 5%.

Нормировочный коэффициент рассчитывался таким образом, чтобы крылья полос отражения экспериментального и модельного спектров совпадали. Таким образом, нормируется только часть спектра, связанная с отражением. Особенность представленной нормировки спектров в том, что для ее расчета не нужно учитывать I_0 и толщину кюветы.

Нормированные экспериментальные спектры используются в специальной программе, разработанной для получения спектров поглощения из спектра отражения. На данный момент получение спектров экстинкции находится на стадии обработки.

Модель резонанс диполь-дипольного взаимодействия

В случае кристалла, когда молекулы «закреплены» и известна структура кристалла можно оценить вклад резонанс диполь-дипольного взаимодействия между молекулами в формирование контуров полос в ИК спектрах. Расчет исходит из приближения точечных диполей с фиксированными векторами.

Рассмотрим формулу для расчета матричного элемента РДД взаимодействия двух молекул с индексами i и j [16]

$$W_{ij} = a * f(\theta_{ij}) * F(n) \quad (5)$$

где a — параметр взаимодействия i -ой и j -ой молекул [см^{-1}], $f(\theta_{ij})$ — геометрический фактор, зависящий от взаимной ориентации взаимодействующих молекул, $F(n)$ — фактор, зависящий от показателя преломления вещества.

Если взаимодействующие молекулы одинаковы, то энергетический параметр a [см^{-1}] определяется как:

$$a = \frac{1}{2hcR_0^3} \left(\frac{\partial P}{\partial q} \right)^2 \quad (6)$$

где $\frac{\partial P}{\partial q}$ — производная дипольного момента по безразмерной нормальной координате [D], h — постоянная Планка $6,62 \cdot 10^{-27}$ [эрг*сек], c — скорость света $3 \cdot 10^{10}$ [см/сек], R_0 — расстояние между центрами тяжести взаимодействующих молекул.

Геометрический фактор $f(\theta_{ij})$ рассчитывается по формуле [14] :

$$f(\theta_{ij}) = \left[\left(\vec{e}_i, \vec{e}_j \right) - 3 \left(\vec{e}_i, \vec{e} \right) \left(\vec{e}_j, \vec{e} \right) \right] \quad (7)$$

Где $\vec{e}^{i,j}$ — единичные вектора дипольных моментов перехода i -ой и j -ой молекул, \vec{e} — единичный вектор, направленный вдоль линии, соединяющей центры тяжести взаимодействующих молекул.

$$F(n) = \left(\frac{n^2 + 2}{3n} \right)^2 \quad (8)$$

где n — показатель преломления вещества.

Давыдовское расщепление

Проявлением Давыдовского расщепления в спектрах молекулярных кристаллов является наличие дополнительных полос, соответствующих невырожденным возбужденным состояниям молекул. Данный эффект проявляется только в молекулярных кристаллах, в элементарной ячейке которых находится более одной молекулы.

«Если в элементарной ячейке кристалла находится σ одинаковых молекул, то энергия возбуждения кристалла распадется на σ полос возбужденных состояний. Расстояние между расщепленными полосами пропорционально силе осциллятора внутримолекулярного перехода и зависит от геометрии расположения молекул в кристалле.

Эффект «Давыдовского расщепление» является наиболее прямым доказательством наличия коллективных возбуждений, распределенных по значительной области кристалла». [41] В данном случае $\sigma=2$.

Величина Давыдовского расщепления рассчитывается по формуле [15] :

$$\Delta\omega = \frac{1}{\omega_0} \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)^2 \sum_{j=2} \frac{1}{R_{1j}^3} \left[\left(\vec{e}_1, \vec{e}_j \right) - 3 \left(\vec{e}_1, \vec{e} \right) \left(\vec{e}_j, \vec{e} \right) \right] \quad (9)$$

где $\Delta\omega$ – величина Давыдовского расщепления [Гц]; ω_0 – частота колебательного перехода [Гц]; R_{1j} – расстояние между центрами тяжести 1 и j -той молекул [Å]; $\left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)$ – производная дипольного момента по массово-взвешенным координатам [$\sqrt{\Gamma} * \text{м}$]; \vec{e} – единичный вектор, направленный вдоль линии, соединяющей центры тяжести молекул; \vec{e}_1, \vec{e}_j – единичные вектора, направленные вдоль дипольного момента колебательного перехода 1 и j -той молекул, соответственно.

Для удобства расчёта формула (9) была переписана в других единицах измерения.

$$\Delta\nu = \frac{1}{2hcR_0^3} \left(\frac{\partial P}{\partial q} \right)^2 \sum_{j=2} \frac{R_0^3}{R_{1,j}^3} \left[\left(\vec{e}^1, \vec{e}^j \right) - 3 \left(\vec{e}^1, \vec{e} \right) \left(\vec{e}^j, \vec{e} \right) \right] \quad (10)$$

где $\Delta\nu$ – величина Давыдовского расщепления [см^{-1}]; h – постоянная Планка $6,62 \cdot 10^{-27}$ [эрг*сек]; c – скорость света $3 \cdot 10^{10}$ [см/сек]; R_0 – расстояние между центрами молекул, расположенных в одной элементарной ячейке [\AA], $\left(\frac{\partial P}{\partial q} \right)$ – производная дипольного момента по нормальной (безразмерной) координате [D]. Суммирование в формулах (9) и (10) производится по молекулам неэквивалентным относительно «первой» молекулы, с которой начинается суммирование.

Из формулы (10) видно, что для расчета Давыдовского расщепления необходимо знать расстояние между центрами молекул и взаимную ориентацию векторов дипольных переходов моментов молекул. Для этого рассмотрим кристаллическую решетку молекулярного α -кристалла (низкотемпературного) C_2F_6 .

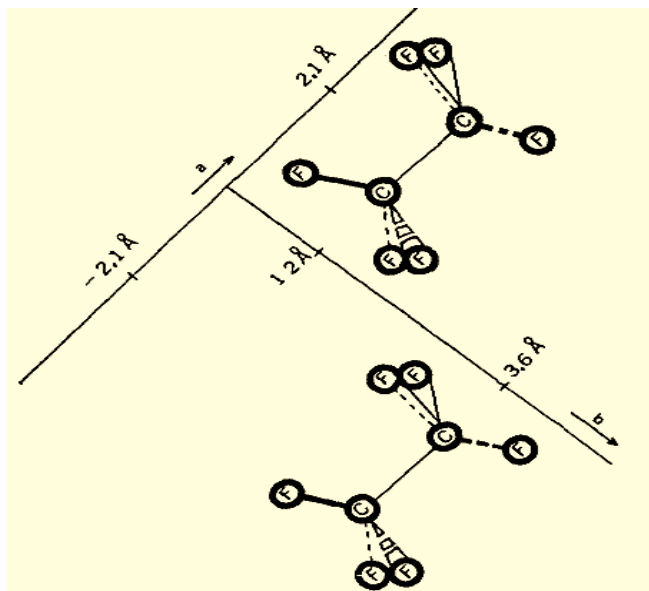


Рис. 28. Единичная ячейка молекулярного α -кристалла C_2F_6 . Размеры элементарной ячейки: $a=9.3 \text{ \AA}$, $b=5.1 \text{ \AA}$, $c=4.6 \text{ \AA}$ [32]

Молекулярный кристалл C_2F_6 имеет триклинную сингонию с точечной группой (локальной или местной) – C_i , обладающей центром инверсии в элементарной

ячейке кристалла. Кристаллографическая группа кристалла - C_{2h}^2 , означающая, что при повороте элементарной ячейки на угол 180° она совпадет сама с собой. [32]

Так как в элементарной ячейке молекулярного α -кристалла гексафторэтана находится две молекулы C_2F_6 , следовательно, можно ожидать проявление Давыдовского расщепления в спектрах поглощения и отражения кристаллических пленок.

Из формул (9) и (10) видно, что вклад в расщепление вносит взаимодействие молекул, находящихся в неэквивалентных положениях. Чтобы учесть этот факт суммирование молекул производится специальным образом, представленным на рис 29.

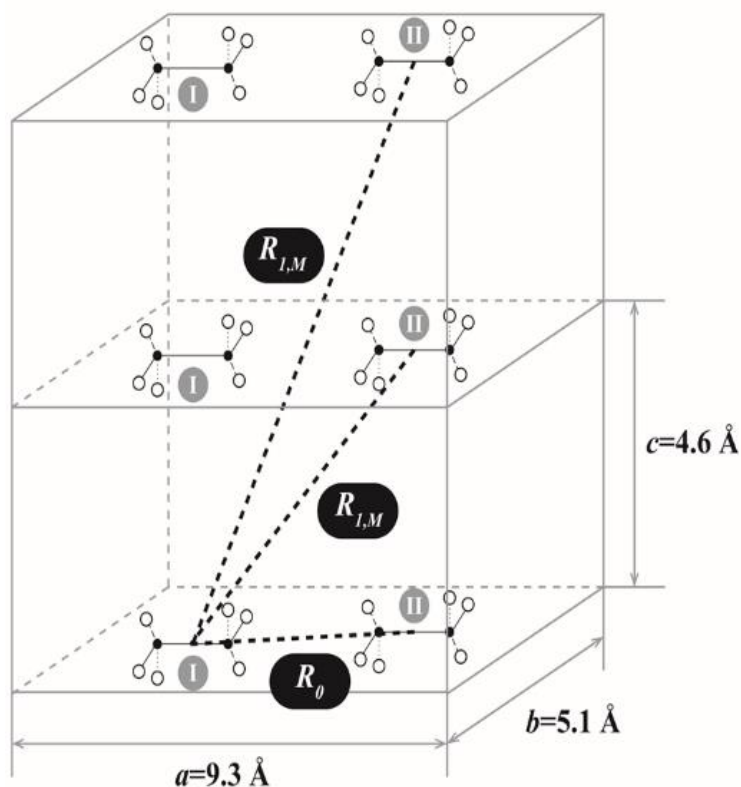


Рис. 29 Схематичное изображение суммирования молекул для расчета Давыдовского расщепления без учета масштаба, в реальном кристалле длина связи $R(C-F)$ сравнима с параметром решётки c . R_0 – расстояние между молекулами, расположенными в одной элементарной ячейке и равное 4.84 \AA . [31]

Для расчета Давыдовского расщепления была разработана программа в математическом пакете MatLab, блок-схема которой представлена на рис. 30.

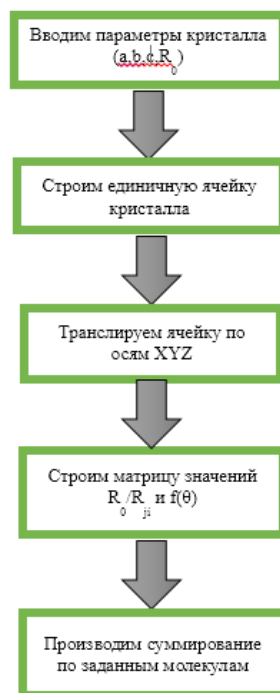


Рис. 30 Блок-схема программы, для расчета Давыдовского расщепления в кристалле C_2F_6 .

Рассмотрим проявление Давыдовского расщепления в экспериментальных спектрах на полосах ν_5 , ν_6 и ν_{10} .

Полоса фундаментального колебания ν_5 в спектре отражения тонкой пленки представлена на рис 31. Полоса имеет дополнительный пик на частоте 1118 см^{-1} , соответствующий Давыдовскому расщеплению. Так же проявляется LO-TO расщепление характерное для спектров кристаллов. С низкочастотной стороны наблюдается полоса колебания ν_5 изотополога ($^{13}C^{12}CF_6$).

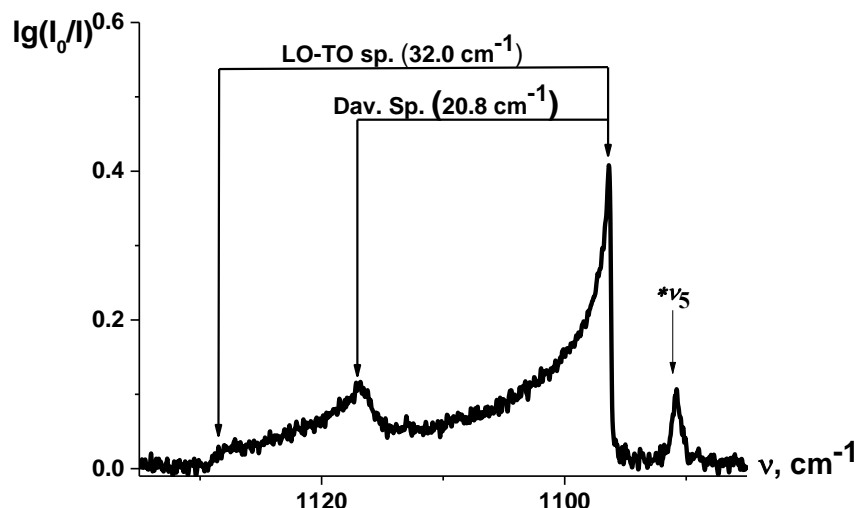


Рис. 31 Спектр поглощения и отражения тонкой пленки α -кристалла молекулы C_2F_6 при $T=70$ К в области фундаментальной полосы ν_5 (A_{2u}). Толщина пленки $L=0.7$ мкм. $*\nu_5$ – полоса колебания изотополога $^{13}C^{12}CF_6$. LO-TO sp. – расщепление на продольные (LO) колебания – высокочастотная ветвь и поперечные (TO) колебания – низкочастотная ветвь; Dav.sp. – Давыдовское расщепление.

Полоса фундаментального колебания ν_6 в спектре отражения тонкой пленки представлена на рис 32. Полоса имеет дополнительные пики: пик на частоте 713 см^{-1} соответствует Давыдовскому расщеплению, пик на частоте 714 см^{-1} не интерпретирован. Проявляется LO-TO расщепление характерное для спектров кристаллов. С низкочастотной стороны наблюдается полоса колебания ν_6 изотополога ($^{13}C^{12}CF_6$) (рис. 32).

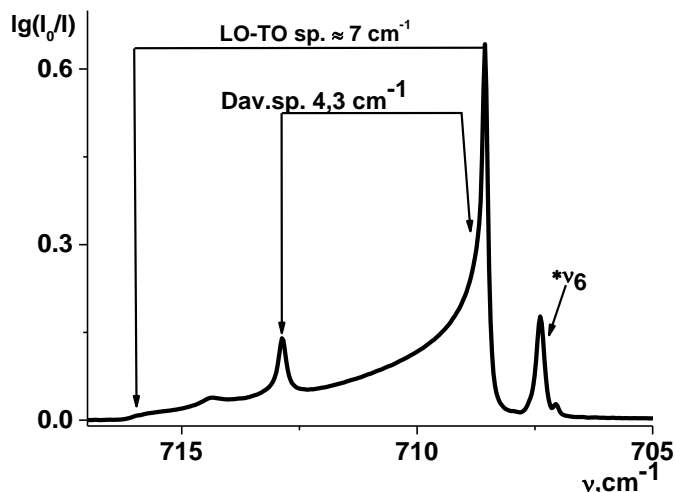


Рис. 32 Спектр отражения тонкой пленки α -кристалла молекулы C_2F_6 при $T=70$ К в области фундаментальной полосы ν_6 (A_{2u}). Толщина пленки $L=1.2$ мкм. $*\nu_6$ – полоса колебания изотополога $^{13}C^{12}CF_6$. LO-TO sp. – расщепление на продольные (LO) колебания – высокочастотная ветвь и поперечные (TO) колебания - низкочастотная ветвь; Dav.sp. – Давыдовское расщепление.

Можно заметить, что полосы ν_5 и ν_6 имеют одинаковые контура полос отражения, это связано с одинаковой симметрией колебаний (A_{2u}). Величины отношений Давыдовского расщепления $\frac{\Delta\nu_5}{\Delta\nu_6} \approx 4.8$ и квадратов производных по

безразмерным координатам $\frac{p'_{\nu_5}}{p'_{\nu_6}} = \frac{0.41^2}{0.19^2} \approx 4.6$ равны с точностью до 5%.

Подобное совпадение свидетельствует в пользу резонансной диполь-дипольной (РДД) природы Давыдовского расщепления.

Полоса фундаментального колебания ν_{10} в спектре отражения тонкой пленки представлена на рис 33. Полоса ν_{10} имеет наиболее сложный контур из всех выбранных полос. В спектре проявляются пики, связанные с Давыдовским расщеплением и с расщеплением, связанным с понижением симметрии молекулы в кристалле. Так же проявляется LO-TO расщепление характерное для спектров кристаллов. С низкочастотной стороны наблюдается полоса колебания ν_{10} изотополога ($^{13}C^{12}CF_6$).

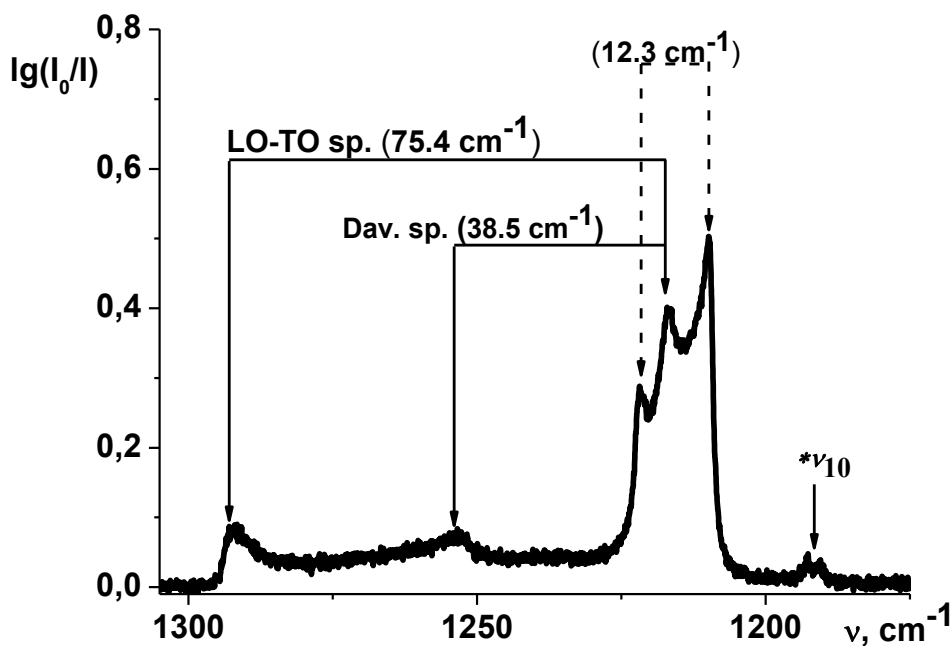


Рис. 33. Спектр отражения тонкой пленки α -кристалла молекулы C_2F_6 при $T=70$ К в области фундаментальной полосы ν_{10} (E_u). Толщина пленки $L=0.7$ мкм. $^*\nu_{10}$ – полоса колебания изотополога $^{13}C^{12}CF_6$. LO-TO sp. – расщепление на продольные (LO) колебания – высокочастотная ветвь и поперечные (TO) колебания - низкочастотная ветвь; Dav.sp. – Давыдовское расщепление.

Расщепление LO-TO ветвей, считалось от среднего пика (LO-ветви) до конца полосы. Данный выбор был сделан произвольно, так как выбор любого другого пика меняет значение расщепления LO-TO в пределах 5%. В спектре (рис 33) наблюдается расщепление TO-ветви на три пика, это расщепление может быть связано с понижением симметрии молекулы в кристалле относительно симметрии свободной молекулы. (Расщепление Бете).

Варьирование количества молекул в расчете Давыдовского расщепления позволяет определить зависимость расщепления от количества взаимодействующих молекул. Из графика (рис. 34) видно, что для расчёта с точностью 1% уже достаточно 200 молекул.

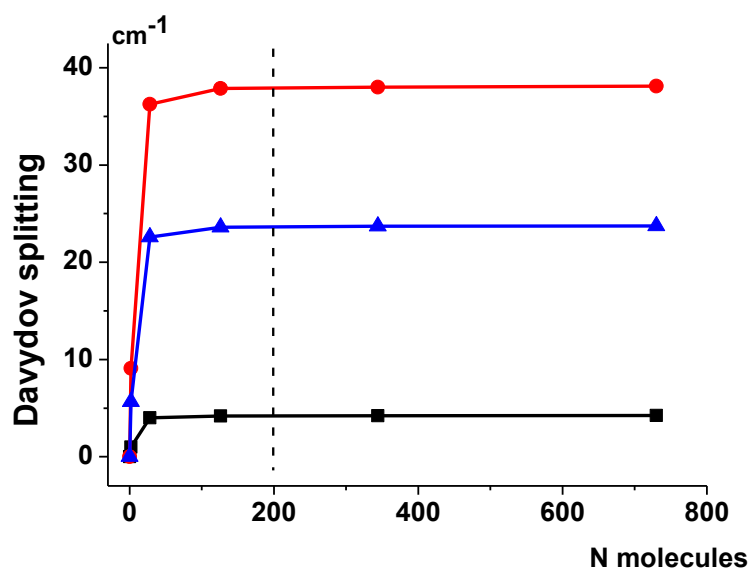


Рис. 34 Изменение Давыдовского расщепления в зависимости от количества взаимодействующих молекул. Зависимость расщепления для колебания ν_{10} изображено красной линией, синей линией для колебания ν_5 , черной линией для колебания ν_6 .

Полученные расчётные и экспериментальные данные представлены в таблице 8.

Таблица 8. Рассчитанные значения и данные из эксперимента Давыдовского расщепления $\Delta\nu_{\text{ДР}}$ для фундаментальных колебаний ν_5 , ν_6 и ν_{10} в сравнении с данными из статьи Льюиса Пейса ($\Delta^{\text{LP}}\nu_{\text{ДР}}$) [32] и значения энергетического фактора a .

	ν_5		ν_6		ν_{10}	
	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч
a [см ⁻¹]	3.75		0.80		7.45	
$\Delta\nu_{\text{ДР}}$ [см ⁻¹]	20.9	23.7	4.3	4.2	38.5	38.1
$\Delta^{\text{LP}}\nu_{\text{ДР}}$ [см ⁻¹]	20.1		1.0		39.0	

Таблица 8 демонстрирует, что полученные значения расчётные и экспериментальные для всех полос неплохо согласуются. Наибольшее

расхождение между полученными данными получилось для полосы ν_6 – 13%, для полос ν_5 и ν_{10} расхождение составило не более 2%. Так же можно отметить хорошее совпадение с результатами, представленными в статье [32] для полос ν_5 и ν_{10} . Расхождение значения для полосы ν_6 возможно связано с ошибочной интерпретацией спектра авторами работы.

Расчет Давыдовского расщепления для кристалла CO_2 не был выполнен из-за сложной геометрии кристалла (рис 5) и отсутствия проявления Давыдовского расщепления в экспериментальных спектрах отражения/поглощения тонких пленок кристаллического CO_2 . В спектре (рис. 17) на полосе колебания ν_3 видны только пики, соответствующие расщеплению на LO-TO ветви.

Сдвиг полосы несимметричного изотополога в спектре молекулы C_2F_6

Величина сдвига несимметричного изотополога за счет РДД взаимодействия в кристалле рассчитывается как взаимодействие молекулы несимметричного изотополога со всеми молекулами окружения, являющимися симметричными молекулами основного изотополога.

Расчет матричных элементов взаимодействия для определения сдвига полосы не симметричного изотополога производится по формуле (5), где энергетический фактор a принимает следующий вид:

$$a = \frac{p'_i p_i^{*'}}{2hcR_0^3}$$

Где $p_i^{*'}$ – значение производной дипольного по нормальной безразмерной координате изотопозамещенной молекулы, p'_i – значение производной дипольного момента по нормальной безразмерной координате молекулы основного изотополога.

Для определения сдвига, рассчитываются матричные элементы взаимодействия между изотопозамещенной молекулой и ближайшими соседями данной молекулы, являющиеся основным изотопологом.

Рассмотрим расчет величины изотопозамещенной молекулы $^{13}\text{C}^{12}\text{CF}_6$ в кристалле. Значения производных дипольного момента по нормальной координате для колебаний ν_5 , $^*\nu_5$ и ν_{10} , $^*\nu_{10}$ известны из литературных данных [28] и равны $p'_5 = 0.41$, $^*p'_5 = 0.45$; $p'_{10} = 0.57$, $^*p'_{10} = 0.40$ [D], соответственно. Большая разница в значениях производных для колебания ν_{10} объясняется спецификой молекулы перфторэтана. Молекула $^{12}\text{C}_2\text{F}_6$ имеет симметрии D_{3d} , в силу высокой симметричности колебания основного изотополога подчиняются правилу альтернативного запрета и колебания ν_1 и ν_7 не активны. При замещении одного из ^{12}C на ^{13}C симметрия молекулы понижается, и правило альтернативного запрета снимается. В работе [28] показано, что при понижении симметрии молекулы перераспределение интенсивностей между колебаниями $^*\nu_5$ и $^*\nu_1$ не существенно, практически вся интенсивность переходит колебанию $^*\nu_5$. Для случая вырожденных колебаний $^*\nu_{10}$ и $^*\nu_7$ при понижении симметрии молекулы за счет изотопозамещения большая часть интенсивности колебания $^*\nu_{10}$ переходит колебанию $^*\nu_7$, что является причиной уменьшения величины производной дипольного момента.

Значение сдвига изотополога в кристалле из-за РДД взаимодействия в рамках теории возмущений определяется формулой [42] [43] :

$$^*\delta\nu_k = \frac{\sum W_{ij}^2}{^*\Delta\nu_k} = \frac{M(2)}{^*\Delta\nu_k} \quad (11)$$

Где W_{ij}^2 – сумма квадратов матричных элементов РДД взаимодействия, между изотопозамещенной молекулы i со всеми молекулами окружения, рассчитанных по формуле (5). $^*\Delta\nu_k$ – изотопный сдвиг свободной молекулы k -ого колебания (определяется из литературных и экспериментальных данных [28] , рис (35), табл. 9); $M(2)$ – второй спектральный момент за счёт РДД взаимодействия.

При расчете матричных элементов взаимодействия для не вырожденного колебания ν_5 был получен энергетический параметр $a = 3.8 \text{ см}^{-1}$, геометрический фактор определяется только x -вой (иксовой) компонентой

единичных векторов двух взаимодействующих молекул. Сумма квадратов матричных элементов для данного колебания равно $\sum W_{ij}^2 = 161 \text{ см}^{-2}$ и $*\Delta\nu_5 = 15.2 \text{ см}^{-1}$. По формуле (11) полученный сдвиг $*\delta\nu_5 = 10.6 \text{ см}^{-1}$. Рассчитанное значение плохо согласуется с экспериментальным значением $*\delta\nu_5 = 5.8 \text{ см}^{-1}$. Подобное расхождение, говорит о том, что в данном случае расчёт в рамках теории возмущении не подходит.

Рассмотрим этот случай с точки зрения сильного резонансного взаимодействия. Расстройка резонанса $*\Delta\nu_5 = 15.2 \text{ см}^{-1}$ сравнима с эффективным матричным

элементом взаимодействия $W_{ef} = \sqrt{W_{ij}^2} = 12.7 \text{ см}^{-1}$, поэтому РДД

взаимодействие колебаний ν_5 рассматривается как “острый” резонанс. [43] Для такого случая изотопный сдвиг определяется формулой

$$*\delta\nu_5 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{*\Delta\nu_5^2 + 4W_{ef}^2} - *\Delta\nu_5 \right] = 7.2 \text{ см}^{-1}.$$

Данное значение согласуется с экспериментом лучше, чем значение, полученное по формуле (11).

Для колебания ν_{10} , которое является дважды вырожденным колебанием, энергетический параметр $a = 4.5 \text{ см}^{-1}$. Из-за вырождения колебания геометрический фактор раскладывается на две составляющие: $f(\theta)_1 = f_{yy}(\theta) + f_{yz}(\theta)$; $f(\theta)_2 = f_{zz}(\theta) + f_{yz}(\theta)$. Факторы $f_{yy}(\theta)$, $f_{zz}(\theta)$ и $f_{yz}(\theta)$ рассчитываются как геометрический фактор (7), где для единичных векторов берутся y-, z-вые компоненты.

Расчет геометрического фактора $f(\theta)_1$ дает значение для суммы квадратов матричного элемента равное $\sum W_{ij}^2 = 289 \text{ см}^{-2}$, для геометрического фактора $f(\theta)_2$ - $\sum W_{ij}^2 = 437 \text{ см}^{-2}$. В соответствии с формулой (11) получаем следующие значения для изотопных сдвигов: $*\delta\nu_{10}^{(1)} = 6.5 \text{ см}^{-1}$, $*\delta\nu_{10}^{(2)} = 9.8 \text{ см}^{-1}$ (верхние индексы 1 и 2 обозначают отношение к геометрическим факторам). Эти значения находятся в хорошем согласии с экспериментом: $*\delta\nu_{10 \text{ эксп}}^{(1)} = 7.5$

см^{-1} , $^*\delta\nu_{10}^{(2)} = 9.7 \text{ см}^{-1}$. Видно, что в данном случае описание в рамках теории возмущении дает близкие к эксперименту значения.

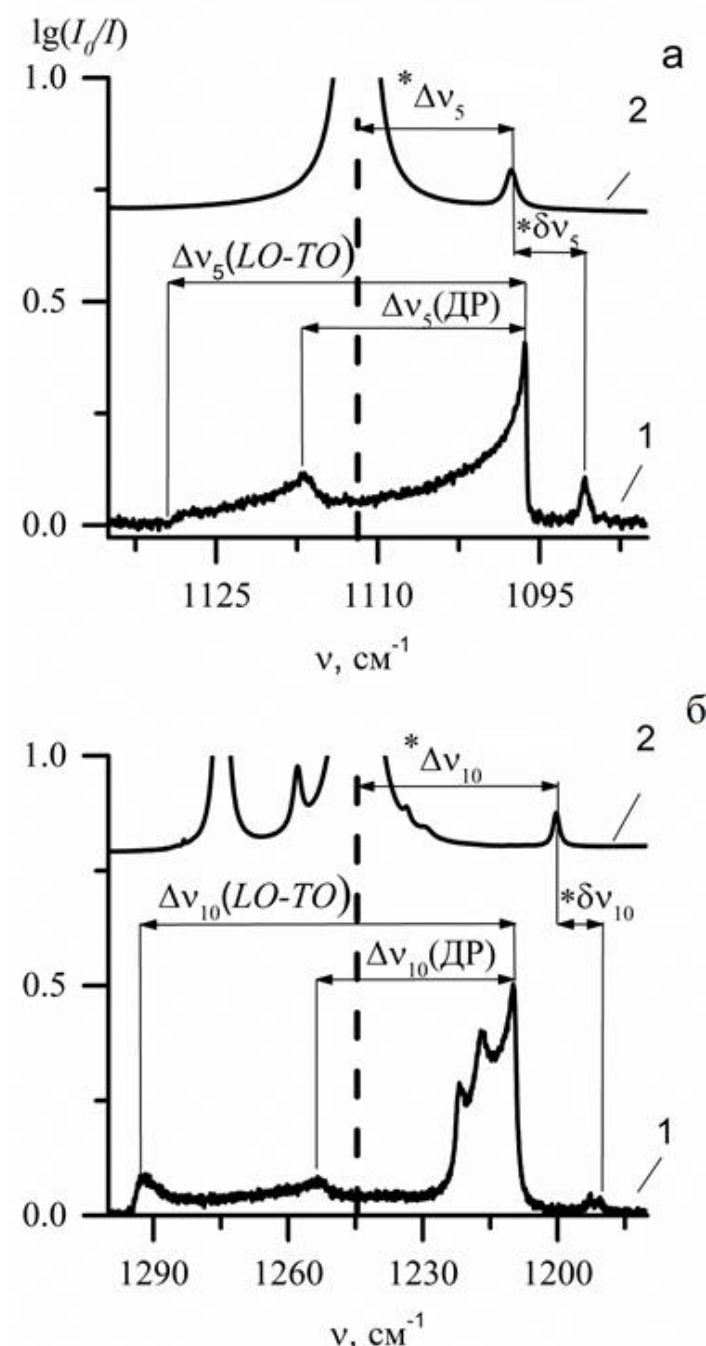


Рис. 35. Спектральные области колебаний ν_5 (а) и ν_{10} (б) α -кристаллического C_2F_6 при $T=70 \text{ К}$ (спектр 1) и низкотемпературного раствора C_2F_6 в жидком N_2 при $T=77 \text{ К}$. [27] (спектр 2). Стрелками указаны расщепления $\Delta\nu_{\text{ДР}}$, $\Delta\nu_{\text{LO-TO}}$, а также изотопный сдвиг изолированной молекулы $^*\Delta\nu_k$ и сдвиг полос несимметричного изотополога $^*\delta\nu_k$ при переходе от спектра α -кристалла к спектру низкотемпературного раствора.

Таблица 9. Значение изотопного сдвига в «свободной» молекуле ($^*\Delta\nu_k$) [см^{-1}], значения изотопного сдвига в кристалле относительно свободной молекулы эксперимент и расчет ($^*\delta\nu_{k(\text{эксп})}$, $^*\delta\nu_{k(\text{расч})}$) [см^{-1}].

Колебание	Раствор C_2F_6 в жидком N_2 [27]	α – кристалл C_2F_6	
	$^*\Delta\nu_k$	$^*\delta\nu_{k(\text{эксп})}$	$^*\delta\nu_{k(\text{расч})}$
ν_{10}	44.5	9.7	9.8
		7.5	6.5
ν_5	15.2	5.8	7.2

Тонкая структура полосы колебания ν_3 изотополога $^{13}\text{CO}_2$

Известно, что единичная ячейка кристаллического CO_2 состоит из 4 молекул CO_2 , которые ориентированы по главным осям куба (рис 5). Количество молекул, входящих в состав первой координационной сферы, $n=12$, во второй координационной сфере $n=42$. Расстояние между центром тяжести молекулы (0,0) и центром тяжести всех молекул, расположенных в первой координационной сфере равно $R_0 = a_0/\sqrt{2}$ (рис. 5); для молекул, находящихся во второй координационной сфере расстояние между центрами тяжести будет различным. Было подсчитано, что 6 молекул из второй координационной сферы имеют расстояние между центрами тяжести равное $R = \sqrt{2}R_0$, 24 молекулы расположены на расстоянии $R = \sqrt{3}R_0$ и еще 12 молекул, расположенных на расстоянии $R = 2R_0$.

Для расчета тонкой структуры полосы колебания ν_3 изотополога $^{13}\text{CO}_2$ использовалась модель РДД взаимодействия. Основной сдвиг полосы изотополога рассчитывался, как взаимодействие одной молекулы $^{13}\text{CO}_2$ в окружении ближайший соседних молекул основного изотополога.

Для расчета тонкой структуры полосы ν_3 рассчитывался спектр двух молекул изотополога в окружении ближайших соседних молекул основного изотополога.

Одна из молекул $^{13}\text{CO}_2$ находится в положении (0,0) (Рис. 5), положение второй молекулы меняется по всем положениям молекул первой и второй координационных сфер.

Таблица 10. Расчет диполь-дипольного взаимодействия 2 молекул в первой и второй координационных сферах. R/R_0 – отношение расстояний; N – количество молекул; $f(\theta)$ – ориентационный фактор, рассчитанный по формуле; W – матричный элемент взаимодействия, рассчитанный по формуле см^{-1} [37]

I координационная сфера		R/R_0	n	$f(\theta)$	$W, \text{см}^{-1}, (^{12}\text{CO}_2)$	$W, \text{см}^{-1}, (^{13}\text{CO}_2)$
		1	12	-0.3	-2.55	-2.48
II Координационная сфера	1	$\sqrt{2}$	6	0	0	0
	2	$\sqrt{3}$	12	1.00	1.47	1.43
	3	$\sqrt{3}$	12	-0.3	-0.49	-0.48
	4	2	6	-1.00	-0.96	-0.93
	5	2	6	1.00	0.96	0.93

Рассчитанное расщепление $\Delta\nu \approx 2W (^{13}\text{CO}_2)$ для ближайших молекул равное 5 см^{-1} совпадает с экспериментом (табл. 10) (рис. 36).

Для получения значений сдвигов решалось секулярное уравнение. На диагонали стояли значения не возмущенных энергетических уровней, вне диагонали – значения матричного элемента, рассчитанного по формуле (5). Решение уравнения разделяется на 2 компоненты: симметричная и антисимметричная волновая функция, которые представляют собой линейные комбинации собственных волновых функции.

Высокочастотная компонента дублета (рис. 36) соответствует решению для симметричной волновой функции, низкочастотная компонента – антисимметричной волновой функции (рис. 36). Известно, что интенсивность

пропорциональна квадрату дипольного момента перехода $I \sim \langle P_x \rangle^2 + \langle P_y \rangle^2 + \langle P_z \rangle^2$. Дипольный момент перехода равен векторной сумме дипольных моментов молекул. Для определения относительных интенсивностей дублета полосы колебания ν_3 рассматривались дипольные моменты перехода на молекулах (0,0) и (1,1) (рис 5). Были введены единичные вектора дипольных моментов переходов для заданных молекул, координаты молекулы (0,0) – $[-1, -1, -1]^{1/\sqrt{3}}$; координаты молекулы (1,1) – $[1, -1, -1]^{1/\sqrt{3}}$.

При переходе на нижний уровень значения компонент дипольного момента двух молекул распадаются на две составляющие. Для симметричной волновой функции значения компонент дипольного момента получились: $P_x=0$; $P_y=P_z=1/\sqrt{3}p'_3$. Следовательно, интенсивность перехода для симметричной волновой функции $I_c \sim 2/3 p'^2_3$, где p'_3 – значение производной дипольного момента перехода по нормальной безразмерной координате. Для антисимметричной функции $P_x = 1/\sqrt{3}p'_3$; $P_y = P_z=0$, где p'_3 – значение производной дипольного момента перехода по нормальной безразмерной координате. Интенсивность перехода для антисимметричной функции равна $I_{ac} \sim 1/3 p'^2_3$. Из расчета видно, что высокочастотная компонента дублета должна быть примерно в 2 раза больше интенсивности низкочастотной компоненты. Расчет полностью согласуется с экспериментом (рис. 36).

Для расчета концентрации использовалась формула [44] :

$$C_2 = \frac{1}{2} n C_1^2 \quad (12)$$

где n_0 – координационное число, C_2 – концентрация контактных молекул, C_1 – концентрация мономеров $^{13}\text{CO}_2$. Подставляя значения, $n=12$, $C_1=1,1\%$ получаем $C_2/C_1 = 6.6\%$. Эта же формула использовалась для расчета концентрации для второй координационной сферы. Формула (12) действительна только для малых концентраций примесных молекул.

Таблица 11. Расчет интенсивностей I/p'^2 , сдвигов $\Delta\nu$ [см⁻¹] и концентрации ¹³CO₂ в первой и второй координационных сферах.

I координационная сфера		C	$\Delta\nu$	I/p'^2
		0.06	-2.5	0.02
			+2.5	0.04
II Координационная сфера	1	0.03	0	0.03
	2	0.06	-1.4	0.04
			+1.4	0.02
	3	0.06	-0.5	0.04
			+0.5	0.02
	4	0.03	-0.9	0.03
	5	0.03	+0.9	0.03

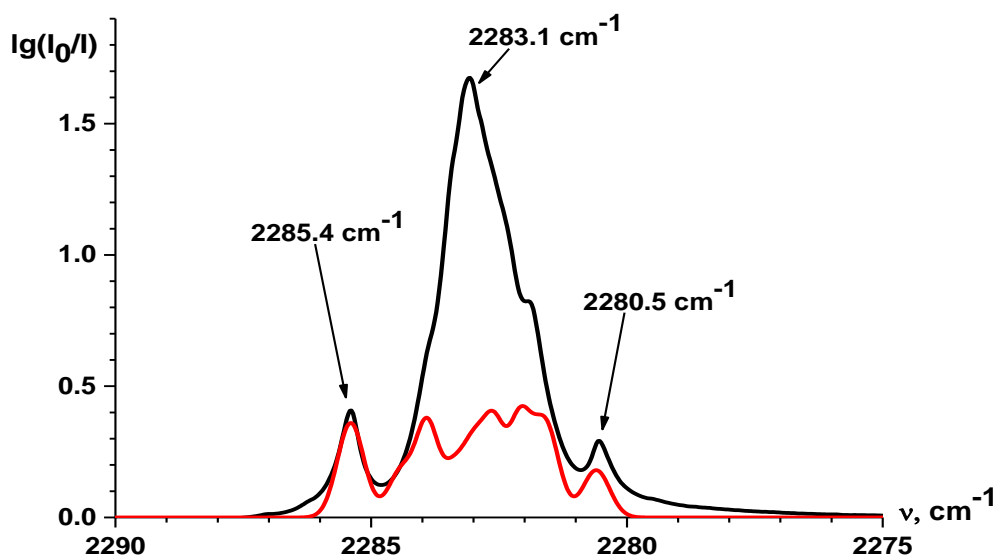


Рис. 36. Экспериментальный спектр тонкой кристаллической пленки $T=77$ К; полоса колебания ν_3 изотопозамещенной молекулы ¹³CO₂ (черный спектр). Красный спектр – спектр, построенный по данным, полученным из табл. 10, 11. Полуширина индивидуальных компонент расчетного спектра двух молекул ¹³CO₂ равна 0,5 см⁻¹.

Из рис. 36 видно, что рассчитанные компоненты для первой координационной сферы, хорошо совпадают с экспериментом. Спектр двух молекул, одна из которых находится во второй координационной сфере, попадает в структуру центральной компоненты колебания.

Заключение

Для написания настоящей работы были получены и проанализированы спектры поглощения и отражения конденсированных систем молекул CO_2 и C_2F_6 в толстом слое (1.5 см) и тонких пленок. Спектры тонких пленок C_2F_6 , осажденных на охлажденное зеркало, зарегистрированы при температурах 70 и 80 К в области $600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, 18). Спектры тонких пленок CO_2 , осажденных на охлажденное зеркало, зарегистрированы при $T = 77\text{ К}$ в области от $600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 6, 17). Спектры молекулярной жидкости и α - и β -кристаллов C_2F_6 в слое 1.5 см зарегистрированы при температурах от 198.15 до 123.15 К в частотном диапазоне от 600 см^{-1} до 4000 см^{-1} (рис. 13-15). Так же был получен спектр жидкого CO_2 в кювете со слоем 1.5 см при температуре 215 К в частотном диапазоне от 4000 см^{-1} до 600 см^{-1} (рис. 16).

Была произведена оценка толщин кристаллов по полученным спектрам отражения и поглощения тонких пленок C_2F_6 и CO_2 . Для оценки слоя была выведена формула, учитывающая отражение от металлической поверхности и малый слой кристалла относительно длины волны (табл. 6, 7).

Для нормировки спектров конденсированных систем C_2F_6 , связанной с отражением, были построены модельные спектры отражения (рис. 23-25). С помощью модельных спектров был детально рассмотрен механизм формирования полосы, характерные точки и особенности присущие спектрам отражения (рис. 22). Так же произведена нормировка спектров отражения для молекулярной жидкости и кристалла C_2F_6 в толстом слое (рис. 25-27).

Описание контуров полос в рамках РДД взаимодействия дает хорошие результаты, близкие к эксперименту. Что доказывается проведенным расчетам

Давыдовского расщепления (табл. 8), LO-TO расщепления полосы (табл. 12) и расчета сдвига несимметричного изотополога для молекулы C_2F_6 (табл. 9).

Была рассчитана тонкая структура полосы изотополога $^{13}CO_2$ колебание ν_3 (рис. 36, табл. 10, 12). Расчет был проведен в рамках РДД взаимодействия.

Получение спектров поглощения жидкого и кристаллического CO_2 и C_2F_6 на данный момент находятся в стадии обработки.

В ходе подготовки данной работы были опубликованы 2 статьи:

- T. S. Kataeva, T. D. Kolomiitsova, D. N. Shchepkin, R. E. Asfin Infrared spectra of thin CO_2 crystal at 7–77 K: the band shape in the $\nu_3^{13}CO_2$ absorption region. // Chem. Phys. Let. V. 641, pp. 117-122, 2015.
- О. С. Голубкова, Т. С. Катаева, Д. Н. Щепкин, Р. Е. Асфин // ИК-спектры тонких пленок α -кристаллического гексафторэтана: проявление резонансного диполь-дипольного взаимодействия в областях фундаментальных колебаний ν_5 и ν_{10} . // Оптика и Спектроскопия, 2017. (находится в печати)

Спектры были зарегистрированы на оборудовании ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Геомодель».

Список литературы:

- [1] R. Schmalensee, T. M. Stoker, R. A. Judson. World carbon dioxide emissions: 1950–2050 // *Review of Economics and Statistics*, Vol. 80, No. 1, pp. 15-27, 1998.
- [2] C. M. Roehl, D. Boglu, C. Bruehl, G. K. Moortgat. Infrared band intensities and global warming potentials of CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂, and C₆F₁₄ // *Geophys. Res. Lett.*, V. 22, № 7, pp 815-818, 1995.
- [3] I. G. Shenderovich, Hans-Heinrich Limbach, S. N. Smirnov, P. M. Tolstoy et al. H/D isotope effects on the low-temperature NMR parameters and hydrogen bond geometries of (FH)₂F- and (FH)₃F- dissolved in CDF₃/CDF₂Cl // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, V. 4, pp. 5488–5497, 2002.
- [4] F. Scipionia, F. Tosi, K. Stephan, G. Filacchione, M. Ciarniello, F. Capaccioni, P. Cerroni. Spectroscopic classification of icy satellites of Saturn I: Identification of terrain units on Dione // *Icarus*, V. 226, Issue 2, p. 1331-1349.
- [5] D.G. Avery. An Improved Method for Measurements of Optical Constants by Reflection. // *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B*. V. 65, № 6, pp 425-428, 1952.
- [6] G. Andermann, A. Caron, D.A. Dows. Kramers-Kronig Dispersion Analysis of Infrared Reflectance Bands. // *J. Opt. Soc. Am.* V. 55, № 10, pp 1210-1212,
- [7] I. Simon. Spectroscopy in Infrared by Reflection and Its Use for Highly Absorbing Substances. // *J. Opt. Soc. Am.* V.41, № 5, pp 336- 345, 1951.
- [8] T.S. Robinson, W.C. Price. The Determination of Infra-Red Absorption Spectra from Reflection Measurements. // *Proc. Phys. Soc. London, Sect. B*. V. 66, № 11, pp 969-974, 1953.
- [9] P.N. Schatz, S. Maeda, K. Kozima. Determination of Optical Constants from Reflection Bands Using Dispersion Relations. // *J. Chem. Phys.*, V. 38, № 11, pp 2658-2661, 1963.
- [10] D.W. Barnes, P.N. Schatz. Optical Constants and Absolute Intensities from Infrared Reflection Measurements. The 6.6-l Band of Liquid CS₂ and the 13-l Doublet of Liquid CCl₄. // *J. Chem. Phys.*, V. 38, № 11, pp 2662-2667, 1963.

- [11] P.N. Schatz, S. Maeda, J.L. Hollenberg, D.A. Dows. Reflection Spectra and Absolute Infrared Intensities in Pure Liquids: Benzene, Chloroform, Bromoform, Carbon Disulfide, and Carbon Tetrachloride. // J. Chem. Phys. V. 34, №1, pp 175-141, 1961.
- [12] V.G. Foster. Determination of the Refractive Index Dispersion of Liquid Nitrobenzene in the Visible and Ultraviolet. // J. Phys. D: Appl. Phys., V. 25, № 3, pp 525-529, 1992.
- [13] C.D. Keefe, J.K. Pearson. New Technique for Determining the Optical Constants of Liquids. // Appl. Spectrosc. V. 56, № 7, pp 928-934, 2002.
- [14] D S Andrianov, A. S. Blagoveshchenskii, T.D. Kolomiitsova, D. N. Shchepkin. Effects of Pair Resonant Dipole–Dipole Interactions on the Formation of Band Profiles in Infrared Absorption Spectra // Mol. Spec., V. 94, № 4, pp. 513-527, 2003.
- [15] P. Dawson. Dipole dipole interactions and Davydov splitting in crystals // J/ Phys. Chem. V. 36, pp. 1401-1403, 1975.
- [16] T.D. Kolomiitsova, A.P. Burtsev, V.G. Fedoseev, D.N. Shchepkin. Manifestation of interaction of the transition dipole moments in IR spectra of low-temperature liquids and solutions in liquefied noble gases // Chem. Phys., V. 238, pp. 315-327, 1998.
- [17] G. Firanescu, D. Hermsdorf, R. Ueberschaer, R. Signorell. Large molecular aggregates: from atmospheric aerosols to drug nanoparticles // Phys. Chem. Chem. Phys. V. 8, pp. 4149-4165, 2006.
- [18] D.A. Dows, V. Schettino. Twophonon infrared absorption spectra in crystalline carbon dioxide // J. Chem. Phys., V. 58, № 11, pp. 5009-5011, 1973.
- [19] F. Bogani, V. Schettino. Dipole-dipole interaction and internal vibrations in molecular crystals // J. Phys. C: Solid State Phys., V. 11, pp. 1275-1281, 1978.
- [20] R. Bini, P.R. Salvi, V. Schettino, H.-J. Jodl. Triphonons in crystal CO₂ // Phys. Lett. A., V.157, № 4,5, pp. 273-282, 1991.

- [21] J.E. Cahill. Infrared spectra of isotopically mixed CO₂ crystals // J. Chem. Phys. V. 66, № 11, pp. 4847-4853, 1977.
- [22] J.E. Cahill. Infrared spectra of doped CO₂ crystals and their relationship to vibrational energy transfer // Chem. Phys. Lett. V. 31, № 2, pp. 228-231, 1975.
- [23] J.E. Cahill. An investigation of the ν_3 vibrational exciton band of solid CO₂ by means of dilute impurity modes // Chem. Phys. Lett., V 39, № 1, pp. 98-102, 1976.
- [24] M.V. Belousov, E.I. Rashba, M.D. Sturge. Excitons // Moscow, Nauka, 1985.
- [25] R. Signorell, M.K. Kunzmann. Isotope effects on vibrational excitons in carbon dioxide particles // Chem. Phys. Lett., V. 371, pp. 260-266, 2003.
- [26] J. Rud Nielsen, C. M. Richards, H. L. McMurry. The Infra-Red Absorption Spectrum of Hexafluoroethane Gas // J. Chem. Phys., V. 16, № 1, pp. 67-73, 1948.
- [27] О.С. Голубкова, В.Н. Бочаров, А.П. Бурцев, Д.Н. Щепкин. Колебательный спектр молекулы перфторэтана // Опт. и спектр., Т. 111, № 3, стр. 387-395, 2011.
- [28] O.S. Golubkova, T.D. Kolomiitsova, D.N. Shchepkin, K.G. Tokhadze. Isotope effects in the vibrational spectrum of perfluoroethane // J. Mol. Struct. 2013. V. 1054-1055, pp. 12-17, 2013.
- [29] A.P. Burtsev, T.D. Kolomiitsova, D.N. Shchepkin. IR-spectroscopic determination of influence of the thermodynamic conditions on the structural features of liquid CF₄ // Chem. Phys. Lett., V.379, pp. 495-502, 2003.
- [30] G.B. Hess. Tunable Fermi resonance in a C₂F₆ monolayer on graphite // J. Chem. Phys., V.116., № 15., pp. 6777-6781, 2002.
- [31] P. Thomas, D. Velazquez, G. B. Hess. Adsorption of CF₄ on graphite preplated with a monolayer of CF₃Cl // J. Chem. Phys., V. 134, pp. 114702-8, 2011.
- [32] Lewis A., Pace E.L. Vibrational spectra of the α -crystalline phase of hexafluoroethane // J. Chem. Phys., V. 58, № 9, pp. 3661-3668, 1973.

- [33] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул // Москва, "ИЛ", 1949.
- [34] О. С. Голубкова. Дис. Проявление внутримолекулярных и межмолекулярных резонансных взаимодействий в инфракрасных спектрах молекулы перфторэтана. Кан. Ф.-м. н. СПбГУ, Санкт-Петербург, 2014.
- [35] А.Ф. Прихотько, В.Г. Манжелей, И.Я. Фуголь и др. Криокристаллы под общ. ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Прихотько // Киев, Наук. думка, 1983.
- [36] L.S. Rothman, W.S. Benedict. Infrared energy levels and intensities of carbon dioxide // App. Opt., V. 17, №16, pp. 2605-2611, 1978.
- [37] T. S. Kataeva, T. D Kolomiitsova, D. N. Shchepkin, R.E. Asfin. Infrared spectra of thin CO₂ crystal at 7–77 K: the band shape in the ν_3 ¹³CO₂ absorption region // Chem. Phys. Lett., V. 641, pp. 117-122, 2015.
- [38] Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, И. Л. Сершкин, В. С. Зотиков, И. А. Семерякова, В.П. Степанов, Н. Г. Сагайдакова, Г. И. Каурова. Справ. Промышленные фторорганические продукты // Ленинград, «Химия», 1990.
- [39] H. Brooke, B. V. Bronk, J. N. McCutcheon, S. L. Morgan, M. L. Myrick. A Study of Electric Field Standing Waves on Reflection Microspectroscopy of Polystyrene Particles // V. 63, № 11, pp. 1293-1302, 2009.
- [40] P. K. Sergeev, D. N. Shchepkin, T. D. Kolomiitsova, V. V. Bertsev, R. E. Asfin. Determination of Strong Absorption Band Profiles of Low-Temperature Liquids from Reflection Spectra: The ν_3 Band of Liquefied Tetrafluoromethane (CF₄) // App. Spec., V. 39, № 4, pp. 507-512, 2015.
- [41] А. С. Давыдов. Теория твердого тела // Москва, Наука, 1976
- [42] Dows D. A. Intermolecular Coupling of Vibrations in Molecular Crystals. III. Intermolecular Potential and Crystal Structure of Ethylene // J. Chem. Phys., V.36, №11, pp. 2836, 1962.

- [43] Дубровская Е. В., Коломийцова Т. Д., Шурухина А. В., Щепкин Д. Н. Изотопические сдвиги в спектрах молекулярных жидкостей // Опт.и спектр., Т. 120. №2, стр. 233-244, 2016.
- [44] A.N. Dobrotvorskaia, D.N. Shchepkin, P.K. Sergeev, W.A Herrebout, B.J. van der Veken. Dimerization constant of SF₆ and CF₄ in cryosolutions // Chem. Phys., V. 382, pp. 27-33, 2011.